

**Reaktionen
von α -N-Phenylimino-alkylboranen
mit protonenaciden Verbindungen**

von
Peter Mischke
aus Oppeln

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546303_0017

**Reaktionen
von α -N-Phenylimino-alkylboranen
mit protonenaciden Verbindungen**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Peter Mischke
aus Oppeln

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität
Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 14. Februar 1968

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W.Haupt

1.Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G.Hesse

2.Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H.J.Bestmann

Die wichtigsten Punkte eines in München am 1. September
1894 I. des Kaiserlichen Hofes in der Stadt
und dem Hof der Kaiserin 1894.

Meinen Eltern!

Meinen Eltern!

Meinen Eltern!

Meinen Eltern! Ich bin ein Kind der Natur, ein Kind der
Welt, ein Kind der Menschheit, ein Kind der
Gott, ein Kind der Natur, ein Kind der Welt, ein Kind der
Menschheit, ein Kind der Gott.

Meinen Eltern! Ich bin ein Kind der Natur, ein Kind der
Welt, ein Kind der Menschheit, ein Kind der
Gott, ein Kind der Natur, ein Kind der Welt, ein Kind der
Menschheit, ein Kind der Gott.

Meinen Eltern! Ich bin ein Kind der Natur, ein Kind der
Welt, ein Kind der Menschheit, ein Kind der
Gott, ein Kind der Natur, ein Kind der Welt, ein Kind der
Menschheit, ein Kind der Gott.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von Juli 1966 bis September 1967 ausgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Gerhard Hesse

danke ich herzlich für das interessante Thema dieser Arbeit, für das mir jederzeit entgegengebrachte Wohlwollen, sowie für eine großzügige Förderung, auch in finanzieller Hinsicht.

Unter meinen Freunden und Kollegen bin ich vor allem Herrn Dipl.-Chem. Dr. Helmut Witte für seine unterstützenden Diskussionsbeiträge zu großem Dank verpflichtet.

Dem Verband der chemischen Industrie danke ich für die Gewährung eines einjährigen Promotionsstipendiums.

INHALTSVERZEICHNIS

Zusammenfassung.....	1
----------------------	---

Allgemeiner Teil

A. Das Problem des "Borylids".....	3
B. Reaktionen nucleophiler Carbene mit Organo- boranen.....	3
1. Umsetzung von Isonitrilen mit Alkylboranen...	3
2. Umsetzung von Isonitrilen mit Arylboranen und Arylalanen.....	5
3. Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Alkylboranen.	7
4. Umsetzung von Blausäure mit Alkylboranen.....	9
5. Dreikomponentenreaktion von Isonitrilen, Al- kylboranen und Mehrfachbindungssystemen.....	9

Spezieller Teil

Das α -N-Phenylimino-alkylboran.....	11
Reaktionen von α -N-Phenyliminoalkylboranen mit protonenaciden Verbindungen.....	12
I. Additionen ohne Eliminierung der α -Anilinogruppe.	12
A. Umsetzung mit OH-aciden Verbindungen.....	12
1. Darstellung des möglichen Reaktionsverlaufs	13
2. Die neuen α -funktionellen Alkoxyborane und ihre Eigenschaften.....	15
3. Die Strukturermittlung.....	16
a. Oxydativer Abbau.....	16
b. Die Diskussion der Infrarot-Spektren....	17
c. Die Auswertung der H-KMR-Spektren.....	19
B. Umsetzung mit Thiophenol.....	20
1. Darstellung und Eigenschaften der α -funktionellen Thioborane.....	20

2. Die Strukturermittlung.....	21
3. Die thermische Umlagerung von Verbindung XXIII.....	24
a. Darstellung des Reaktionsverlaufs.....	24
b. Strukturermittlungen des Thioamino- borans.....	25
C. Umsetzung mit Aminen.....	27
1. Darstellung und Eigenschaften der α -funktionellen Aminoborane.....	27
2. Strukturermittlung und Diskussion der Bindungsverhältnisse in Aminoboranen.....	28
II. Additionen mit Eliminierung der α -Anilinogruppe	34
A. Umsetzung mit Phenol.....	34
1. Darstellung und Eigenschaften.....	34
2. Strukturbeweise.....	35
B. Umsetzung mit Wasser.....	36
C. Darstellung des wahrscheinlichen Reaktions- verlaufs.....	37
D. Umsetzung mit Chlorwasserstoff.....	40
1. Darstellung und Eigenschaften des Reaktionsproduktes.....	41
2. Wahrscheinlicher Reaktionsverlauf.....	41
3. Strukturbeweise.....	42
E. Reaktion von α -Anilino-alkylalkoxyboran (XIX) mit Chlorwasserstoff.....	43
III. Die Reaktion mit Essigsäure.....	45
1. Darstellung und Eigenschaften der Reaktions- produkte.....	46
2. Deutung des Reaktionsverlaufs.....	46
3. Strukturbeweise für das Ringsystem.....	48

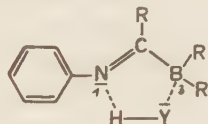
Experimenteller Teil

A. Vorbemerkungen.....	52
B. Reaktionen der α -N-Phenyliminoalkylborane mit OH-aciden Verbindungen.....	53
1. Umsetzung von Phenylisonitril mit Triäthyl- boran und Methanol bei -78° C.....	53
2. Oxydativer Abbau von XIX mit $H_2O_2/NaOH$ in Äther.....	54
3. Umsetzung von Phenylisonitril mit Tri-n- butylboran und Methanol bei -78° C.....	55
4. Umsetzung von Phenylisonitril mit Trimethyl- boran und Methanol bei $-78^{0'}$ C.....	56
5. Darstellung von XIX und XXI bei Raumtempe- ratur.....	57
6. Darstellung von XXII.....	58
C. Reaktionen der α -N-Phenylimino-alkylborane mit Thiophenol.....	59
1. Umsetzung von Phenylisonitril mit Triäthyl- boran und Thiophenol bei -78° C.....	59
2. Umsetzung von Phenylisonitril mit Trimethyl- boran und Thiophenol bei -78° C.....	60
3. Thermische Umlagerung von XXIII.....	61
D. Reaktionen der α -N-Phenylimino-alkylborane mit Aminen.....	61
1. Umsetzung von Phenylisonitril mit Triäthyl- boran und Anilin bei -78° C.....	61
2. Umsetzung von Phenylisonitril mit Tri-n- butylboran und Anilin bei Raumtemperatur.....	62
3. Umsetzung von Phenylisonitril mit Trimethyl- boran und Anilin bei -78° C.....	63
4. Umsetzung von Phenylisonitril mit Triäthyl- boran und Diäthylamin bei Raumtemperatur.....	64

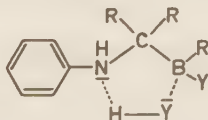
E. Reaktion des α -N-Phenyliminoalkylborans mit Phenol, Wasser und Chlorwasserstoff.....	65
1. Umsetzung mit Phenol.....	65
2. Darstellung des Alkylboroxols XXXIII.....	66
3. Reaktion mit Chlorwasserstoff in THF.....	67
F. Umsetzung von XIX mit Chlorwasserstoff.....	68
G. Darstellung des Heterocyclus XXXVIII.....	69
1. Durchführung der Umsetzung.....	69
2. Strukturermittlungen.....	70
3. Eigenschaften des Ringsystems.....	71
Literaturverzeichnis.....	72

ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzungen von Phenylisocyanid mit Trialkylboranen führen zu B-N-Heterocyclen, den 2.5-Dibora-dihydropyrazinen. Als instabile Zwischenstufen werden 1:1-Addukte aus den beiden Reaktionskomponenten bzw. Umlagerungsprodukte, α -N-Phenylimino-alkylborane, angenommen, die sich durch Dimerisierung zu obigen Heterocyclen stabilisieren. Die α -Iminoalkylborane können auf Grund ihrer nucleophilen bzw. elektrophilen Reaktivität in den Positionen 1 und 3 protonenacide Verbindungen H-Y addieren:

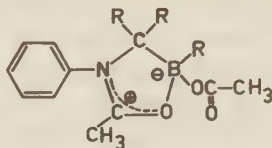


In der vorliegenden Arbeit wird durch 1.3-Addition von Alkoholen, Thiophenol und Aminen ein neues variationsfähiges Syntheseprinzip für die Darstellung von noch nicht beschriebenen α -funktionellen Alkoxyboranen, Thio-boranen und Aminoboranen aufgezeigt. Einige protonenacide Verbindungen HY, die sich durch besonders gute Koordinationseigenschaften gegenüber dem dreibindigen Bor oder durch ihre Säurestärke auszeichnen, vermögen sich an die gebildeten α -funktionellen Verbindungen nochmals anzulagern,



wodurch unter Abspaltung von Anilin die Darstellung von Alkylborsäureestern, Alkylbordichloriden und Alkylalkoxy-borchloriden möglich ist.

Die Addition von Essigsäure liefert schließlich ein Derivat des bisher noch nicht beschriebenen 1-Bora-3-aza-5-oxa-cyclopenten-Ringsystems:

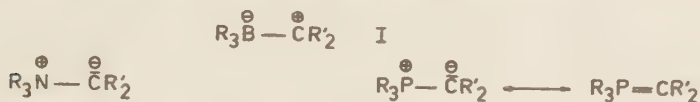


Die wahrscheinlichen Reaktionsmechanismen aller Umsetzungen werden diskutiert.

ALLGEMEINER TEIL

A. Das Problem des "Borylids".

Auf der Suche nach dem "Borylid" (I), einer Verbindungs-
klasse mit inverser Ladungsverteilung im Vergleich zu den
bekannten Yliden des Stickstoffs und Phosphors,



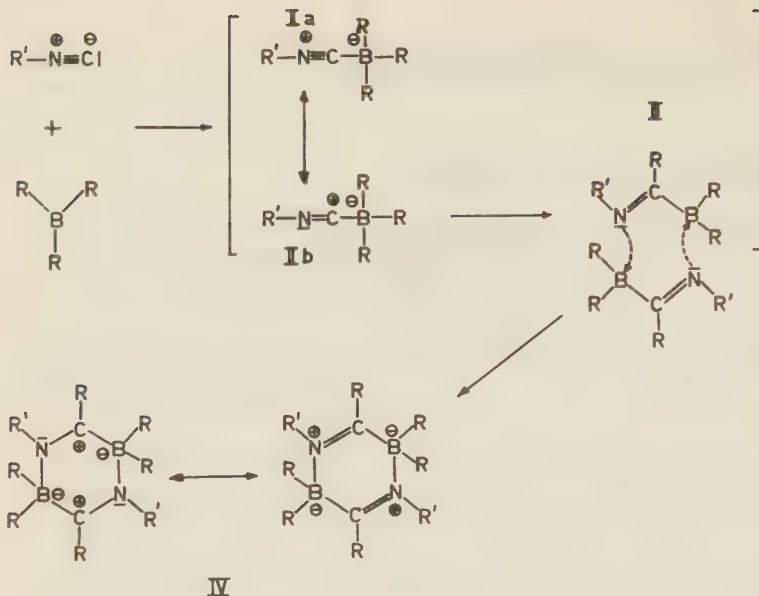
haben erstmals Jäger und Hesse¹⁾ bei der Umsetzung von
Tetraalkylboraten mit Hydrid-Acceptoren in einer Stevens-
analogen Reaktion gemischte Alkylborane erhalten. Obwohl
diese Folgeprodukte mit dem intermediären Auftreten des
"Borylids" in Einklang zu bringen sind, zeigte sich doch
in einer großen Zahl von Versuchen¹⁾²⁾³⁾, daß Borylide
ohne stabilisierende Gruppen nicht oder nur im Übergangs-
zustand kurzzeitig existieren können.

Da Phosphorylene aus Triphenylphosphin und elektrophilen
Carbenen dargestellt werden können⁴⁾ und andererseits
mesomeriefähige Gruppen Carbeniumionen stabilisieren, er-
schien es aussichtsreich, durch Anlagerung nucleophiler
Carbene an Organoborane einigermaßen beständige Borylide
fassen zu können.

B. Reaktionen nucleophiler Carbene mit Organoboranen.

1. Umsetzung von Isonitrilen mit Alkylboranen.

G.Hesse und H.Witte⁵⁾⁶⁾ brachten Isonitrile und Alkylborane
zur Reaktion. Als Umsetzungsprodukte traten jedoch nicht
die zu erwartenden 1:1-Addukte auf, sondern neuartige B-N-
Heterocyclen. Sie postulierten folgenden Reaktionsverlauf⁶⁾:



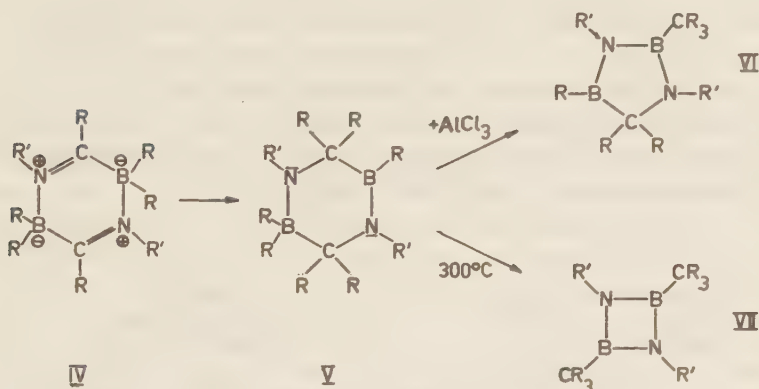
Als ausgeprägt nucleophile, carbenartige Verbindungen addieren sich Isonitrile schon bei $-78^{\circ}C$ an Alkylborane unter Bildung von 1:1-Addukten (IIa). Diese können durch zwei mesomere Formeln, eine Betaïn- (IIa) und eine Borylid-Formel (IIb), beschrieben werden. Über das Borylid verläuft vermutlich eine anionotrope Umlagerung des Alkylrestes vom vierbindigen Bor zum Kohlenstoff der Isonitrilgruppe, was durchaus der Stevens-Umlagerung bei den Stickstoffyliden analog ist.

Mit einem freien Elektronenpaar am Stickstoff und drei-bindigem Bor ist das entstandene Iminoalkylboran (III) nicht beständig, sondern dimerisiert sich durch Kopf-Schwanz-Addition unter Ausbildung zweier B-N-Bindungen zum oben erwähnten B-N-Heterocyclus, einem substituierten 2.5-Diboradihydropyrazin (IV).

Verbindung IV lagert sich beim Erhitzen auf ca. $200^{\circ}C$ in ein substituiertes 1.4-Diaza-2.5-diboracyclohexan (V) um. Die Einwirkung von wasserfreiem Aluminiumchlorid auf V bewirkt eine Isomerisierung zu einem Fünfring; es entsteht

ein Derivat des 2.4-Diboraimidazolidins⁷⁾ (VI).

Verbindung V kann auch durch kurzzeitiges Erhitzen auf 300°C im Einschmelzrohr durch doppelte Ringverengung in ein 1.3-Diaza-2.4-diboretidin (VII) umgelagert werden⁸⁾.



In dieser Reihe von Reaktionsfolgeprodukten (II-VI) sind nur die Zwischenstufen II und III nicht faßbar; bei allen anderen Verbindungen handelt es sich um sehr stabile, farblose, gut kristallisierende Substanzen.

Umfangreiche Arbeiten von anderen Autoren bestätigen und vervollständigen das Bild dieser interessanten und vielstufigen Reaktionsfolge⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾.

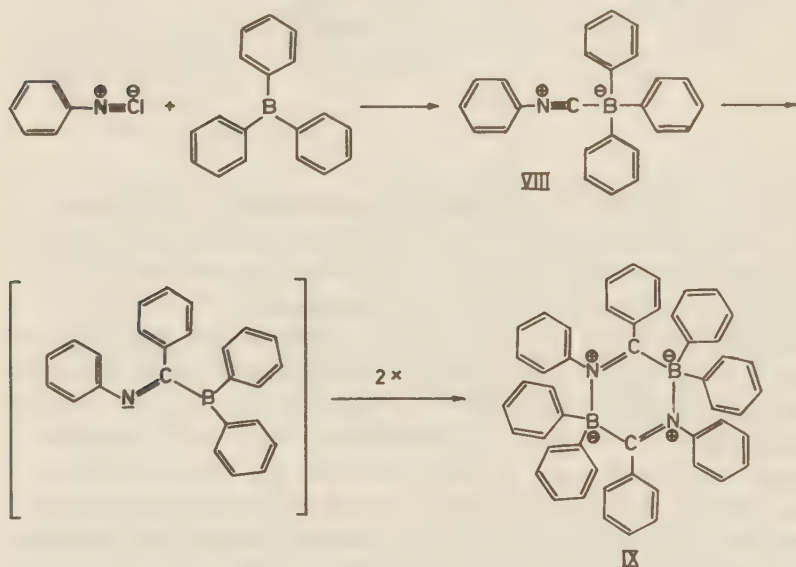
Erwähnenswert ist das von Casanova und Schuster⁹⁾ publizierte 1:1-Addukt aus t-Butylisonitril und Trimethylboran, das selbst bei Raumtemperatur für kurze Zeit beständig ist. Dadurch erhält die ursprüngliche Annahme eines 1:1-Adduktes ihre Bestätigung.

2. Umsetzung von Isonitrilen mit Arylboranen und Arylalanen.

Wird anstelle der Alkylborane Triphenylboran eingesetzt, so können die verschiedensten 1:1-Addukte (VIII) als farblose, gut kristallisierende Substanzen erhalten werden, die mit wenigen Ausnahmen bei Raumtemperatur an der Luft unbeschränkt haltbar sind¹²⁾.

Die Struktur ergibt sich aus Molekulargewichtsbestimmungen und einer scharfen IR-Bande im Bereich von $2225-2275\text{ cm}^{-1}$ für die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung. Demgegenüber absorbiert die Dreifachbindung der eingesetzten Isonitrile zwischen 2117 und 2146 cm^{-1} ¹³⁾.

Während die Addukte aus aliphatischen Isonitrilen bei der Schmelztemperatur in die Ausgangskomponenten zerfallen, erfolgt bei den Addukten aus Triphenylboran und Phenylisonitril beim trockenen Erhitzen auf $90-100^\circ\text{C}$ unter starker Wärmeentwicklung die schon bekannte Dimerisierung zu den entsprechenden Diboradihydropyrazinen (IX):



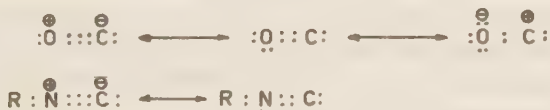
In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß auch Triphenylalanin $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ als Lewis-Säure mit Cyclohexyl- und Phenylisonitril die obige 1:1-Addukt-Bildung eingeht ¹⁴⁾¹⁵⁾. Eine Umlagerung und Dimerisierung konnte bei beiden Verbindungen noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Durch den Übergang der Bor-haltigen 1:1-Addukte (VIII) in 2.5-Dibora-dihydropyrazine (IX) sind 1:1-Addukte auch als Zwischenstufe bei der Umsetzung von Alkylboranen mit Isonitrilen sehr wahrscheinlich geworden. Die gegenüber dem Phenylrest wesentlich erleichterte Umlagerung der Alkylgruppe vereitelt die Isolierung derartiger Addukte bei Raumtemperatur.

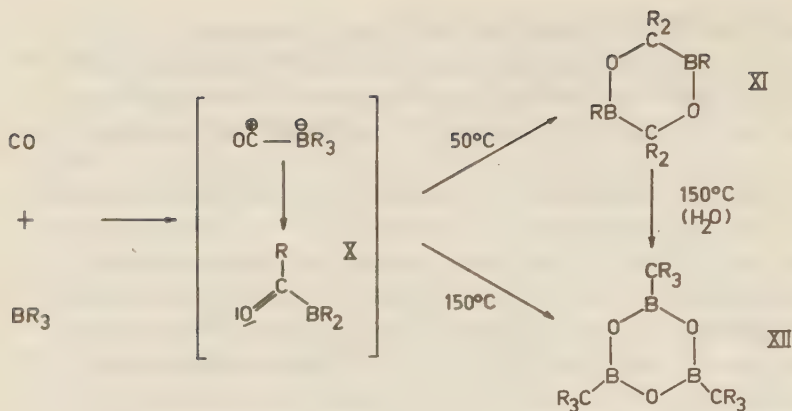
Man kann jedoch die bei der Umsetzung von Alkylboranen mit Isonitrilen bei -78°C in wenig Ather sich bildenden, kristallinen Niederschläge mit Sicherheit als 1:1-Addukte bezeichnen; denn das IR-Spektrum des Kristallisats aus Cyclohexylisonitril und Tri-n-butylboran zeigt bei tiefer Temperatur die bei der Komplexbildung charakteristisch verschobene $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bande bei 2230 cm^{-1} ($\nu_{(\text{C}\equiv\text{N}-)}$ Cyclohexyl-isonitril 2125 cm^{-1}).

3. Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Alkylboranen.

Über die Carbonylierung von Trialkylboranen wird von W. Reppe und A. Magin¹⁶⁾ und wenig später von M. E. D. Hillman¹⁷⁾ berichtet. Sie führten die Umsetzungen unter wechselnden Reaktionsbedingungen (1-1000 atm. Druck; $30-150^{\circ}\text{C}$) in polaren und unpolaren Lösungsmitteln durch. Wegen der ähnlichen elektronischen Struktur von CO und der Isonitrilgruppe

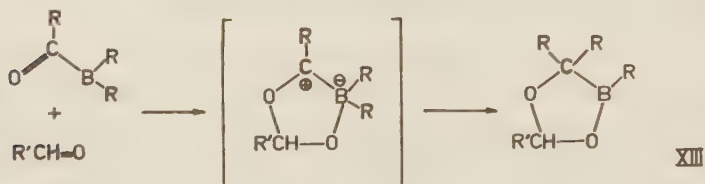


gelangten sie zu vergleichbaren Ergebnissen:



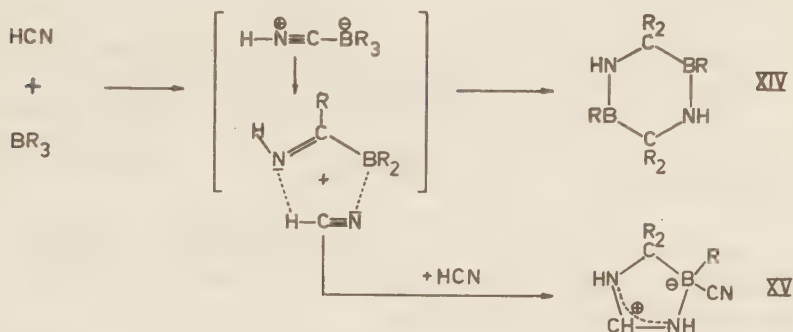
In jüngster Zeit haben H.C.Brown und M.W.Rathke diese Reaktionsfolge zu einem allgemeinen Syntheseweg für die Darstellung von Ketonen¹⁸⁾ und tert.Alkoholen¹⁹⁾ aus Alkenen über Hydroborierung, Carbonylierung und alkalische Hydroperoxid-Oxydation ausgebaut. In Gegenwart von LiBH_4 oder NaBH_4 , die die Carbonylierung katalytisch beschleunigen, bilden sich wahrscheinlich durch Hydrierung von X primäre Alkohole²⁰⁾.

Das 1.Umlagerungsprodukt (X) kann in Gegenwart aliphatischer Aldehyde in einer Art 1.3-dipolaren Cycloaddition abgefangen und damit bewiesen werden. Hillman²¹⁾ erhielt als Reaktionsprodukt ein 2-Bora-1.4-dioxolan (XIII):



4. Umsetzung von Blausäure mit Alkylboranen.

Blausäure vermag mit Alkylboranen unter Bildung eines farblosen Öls zu reagieren, aus dem zwei Verbindungen (XIV und XV) isoliert werden konnten²²⁾:

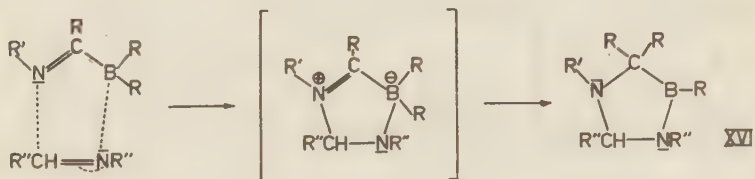


Während es sich bei Verbindung XIV um ein Derivat des schon vorhin beschriebenen 1.4-Diaza-2.5-diboracyclohexan-Systems handelt, das sich wie V durch Kopf-Schwanz-Dimerisierung gebildet haben kann, ist XV wahrscheinlich durch Abfangen des einfach umgelagerten 1:1-Adduktes mit HCN in einer 1.3-Cycloaddition unter gleichzeitiger Anlagerung von 1 Mol HCN an die B-N-Gruppe entstanden.

5. Dreikomponentenreaktion von Isonitrilen, Alkylboranen und Mehrfachbindungssystemen.

In dem unter B 1.) von G.Hesse und H.Witte postulierten Reaktionsverlauf (II-VI) bei der Umsetzung von Isonitrilen mit Alkylboranen sind alle Zwischenstufen bis auf das erste Umlagerungsprodukt (III) isoliert und charakterisiert worden. Wenn der Reaktionsweg tatsächlich über III verläuft, so sollte es analog zu den oben beschriebenen 1.3-Cycloadditionen möglich sein, das offensichtlich sehr reaktionsfreudige α -Iminoalkylboran in situ abzufangen, um dadurch sein intermediäres Auftreten zu beweisen.

Dieser experimentelle Beweis ist in doppelter Weise gelungen:
Wird die Umsetzung von Isonitrilen mit Alkylboranen z.B. in
Gegenwart Schiff'scher Basen ausgeführt, so bilden sich in
einer 1.3-Cycloaddition Derivate des 1.4-Diaza-2-boracyclo-
pentans (XVI)²³⁾:

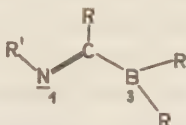


In der vorliegenden Arbeit werden Abfangreaktionen durch
1.3-Addition von protonenactiven Verbindungen an α -N-Phenyl-
imino-alkylborane beschrieben.

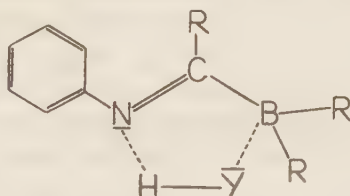
SPEZIELLER TEIL

Das α -N-Phenylimino-alkylboran.

Den Huisgen'schen 1.3-Dipolen²⁴⁾ vergleichbar, entfaltet das α -N-Phenylimino-alkylboran mit seinem freien Elektronenpaar am Iminostickstoff und dem dreibindigen Bor in den Positionen 1 und 3 nucleophile bzw. elektrophile Reaktivität:



Protonenacide Verbindungen sollten sich auf Grund ihrer Bindungsunsymmetrie $\overset{+}{H}-\overset{-}{Y}$ an solche α -Iminoalkylborane in 1.3-Stellung addieren können:



Die wegen der sp^2 -Hybridisierung am mittleren Kohlenstoffatom gewinkelte Struktur der α -Iminoalkylborane begünstigt die 1.3-Addition, weil dadurch das nucleophile bzw. elektrophile Zentrum besser dem Angriff der H-aciden Verbindung ausgesetzt ist. Die Alkylgruppen am Bor sollten dabei nicht hinderlich sein, da die drei sp^2 -Hybridfunktionen des Bors in einer Ebene liegen.

Die Richtigkeit der Überlegungen wurde durch eine Reihe von Umsetzungen zu neuen Verbindungen bestätigt²⁵⁾.

Reaktionen von α -N-Phenylimino-alkylboranen mit protonen-aciden Verbindungen.

I. Additionen ohne Eliminierung der α -Anilinogruppe.

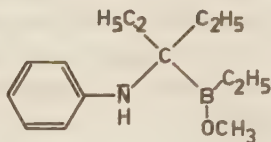
A. Umsetzung mit OH-aciden Verbindungen.

Zu der aus Phenylisocyanid und der äquimolaren Menge Triäthylboran in THF oder Äther bei -78°C sich bildenden grünlichen Lösung tropft man langsam einen Überschuß an Methanol und läßt die Reaktionslösung auftauen. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen Methanols bleibt eine hellgelbe Flüssigkeit zurück, die der Hochvakuumdestillation unterworfen wird. Die bei 89°C und $5 \cdot 10^{-3}$ Torr übergehende Substanz hatte nach Analyse und Mol.-Gew.-Bestimmung die Reaktionspartner im Verhältnis 1:1:1 in sich vereint.

Die gleiche Verbindung läßt sich auch nach einer zweiten Methode gewinnen:

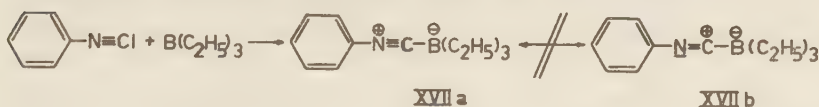
Man läßt langsam zu Triäthylboran in Methanol als Lösungsmittel die äquimolare Menge Phenylisocyanid bei Raumtemperatur tropfen. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben.

Auf Grund des später beschriebenen Abbaus und der spektroskopischen Untersuchungen hat die Verbindung folgende Struktur:



1. Darstellung des möglichen Reaktionsverlaufs.

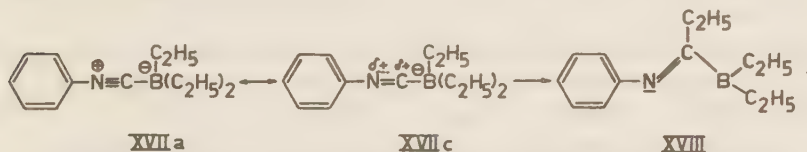
In einem ersten Reaktionsschritt lagert sich Phenylisonitril an das Triäthylboran an unter Bildung eines 1:1-Adduktes mit Betainstruktur (XVIIa):



Für diese 1:1-Addukte wird wegen des sp-hybridisierten Stickstoffs ein linearer Bau gefordert⁹⁾, der auch durch röntgenographische Untersuchungen an einem ähnlichen Addukt aus Acetonitril und Bortrifluorid bewiesen werden konnte²⁶⁾.

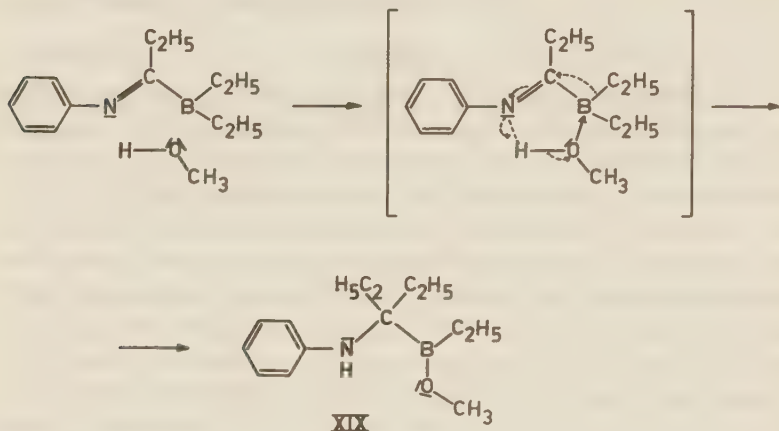
Die Ylid-Form (XVIIb) sollte wegen der sp²-Hybridisierung am Stickstoff eine gewinkelte Struktur aufweisen.

Dadurch ist aber eine Betain-Ylid-Mesomerie ausgeschlossen; denn in mesomeren Grenzformen müssen die Atome definitionsgemäß gleiche räumliche Lage zueinander aufweisen. Man muß demnach annehmen, daß es in der Betainstruktur (XVIIa) nicht zu einer vollständigen Verschiebung der positiven Ladung vom Stickstoff zum Kohlenstoff kommen kann, sondern nur zur Verlagerung einer Partialladung, so daß ein annähernd linearer Bau noch erhalten bleibt:



Eine geringe Beteiligung der Form XVIIc begünstigt die anionotrope Umlagerung eines Äthylrestes vom Bor zum benachbarten Isonitrilkohlenstoff. Die Äthylgruppe ist für diese Ablösung als Anion schon gelockert; denn die negative Ladung ist nicht streng auf das zentrale Boratom lokalisiert, sondern infolge der unterschiedlichen Elektronegativität von Bor (2.0) und Kohlenstoff (2.5) in Form von Partialladungen auf die Alkylgruppen verteilt²⁷⁾.

Das im Überschuß vorhandene Methanol lagert sich in einer 1,3-Addition derart an, daß ein freies Sauerstoff-Elektronenpaar mit dem unbesetzten p_z -Orbital des dreibindigen Bors in Wechselwirkung tritt, während zunächst zwischen dem aciden Wasserstoff und dem freien Elektronenpaar des Iminostickstoffs eine Wasserstoffbrückenbindung entsteht:



Die Ausbildung der thermodynamisch sehr begünstigten B-O-Bindung und die dadurch bedingte Quarternisierung des Bors sind wahrscheinlich der Startpunkt für die cyclische Elektronenverschiebung über einen Fünfring-Mechanismus unter gleichzeitiger Anionotropie eines Äthylrestes, so daß das neu gebildete Molekül vollkommen ladungsfrei ist.

Ein freies Elektronenpaar am Heteroatom ist die notwendige Voraussetzung für das Gelingen der Reaktion. Eine Umsetzung des α -N-Phenylimino-alkylborans mit dem CH-aciden Phenylacetylen zeigte, daß weder das Elektronenpaar der CH-Bindung noch ein π -Elektronenpaar der Dreifachbindung in ausreichendem Maße am unbesetzten p_z -Orbital des dreibindigen Bors anteilig werden konnten, um die cyclische Elektronenverschiebung auszulösen. Als Reaktionsprodukt wurde deshalb ausschließlich das Dimerisationsprodukt des α -Iminoalkylborans, der B-N-Heterocyclus IV, erhalten.

2. Die neuen α -funktionellen Alkoxyborane und ihre Eigenschaften.

Nach den beiden oben geschilderten Verfahren lassen sich auch andere Alkoxyborane mit einer Anilinogruppe in α -Stellung zum Bor gewinnen.

Folgende neue Verbindungen wurden von uns dargestellt:

Nach der Tieftemperatur-Methode:

Alkylboran	Alkohol	Kp. °C/Torr	Ausbeute	
-CH ₃	HOCH ₃	66/5·10 ⁻³	82 %	XX
-C ₂ H ₅	HOCH ₃	89/5·10 ⁻³	73 %	XIX
-C ₄ H ₉	HOCH ₃	121/7·10 ⁻³	71 %	XXI

Bei Raumtemperatur dargestellt (Methode 2):

-C ₂ H ₅	HOCH ₃	88-89/5·10 ⁻³	70 %	XIX'
-C ₂ H ₅	HOCH ₂ COOC ₄ H ₉	107/10 ⁻⁴	58,5 %	XXII
-C ₄ H ₉	HOCH ₃	120/5·10 ⁻³	70,5 %	XXI'

Die Identität von Verbindung XIX mit XIX' bzw. XXI mit XXI' wurde spektroskopisch bewiesen.

Eigenschaften: Es sind klare, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeiten, die sich bis auf Verbindung XX durch intensiv blaue Fluoreszenz auszeichnen. Die fortschreitende Zersetzung durch Luftsauerstoff kann am langsamen Erlöschen der Fluoreszenz beim Bestrahlen mit UV-Licht verfolgt werden. Dabei sind die Verbindungen mit größeren Alkylresten am Bor beständiger, wofür sicherlich sterische Gründe verantwortlich sind: Die längeren Alkylreste bewirken durch ihre Raumerfüllung eine bessere Abschirmung des Bors gegenüber dem Angriff des Sauerstoffs.

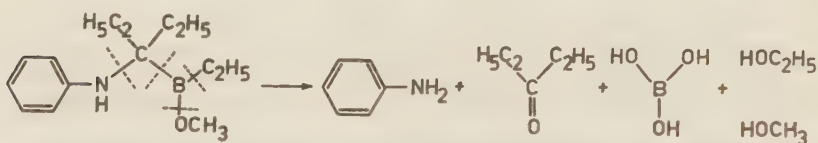
Wir sind der Frage nach der Ursache der Fluoreszenz nicht weiter nachgegangen, weil uns die Aufklärung und Ausweitung dieses neuen Synthesepinzips für α -funktionelle Borverbindungen zunächst wichtiger schien.

3. Die Strukturermittlung.

Die Struktur der Verbindungen wird bewiesen durch Elementaranalyse, kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung und oxydativen Abbau, die IR- und H-KMR-Spektren.

a. Oxydativer Abbau.

Stellvertretend für die Verbindungsklasse wurde XIX dem oxydativen Abbau durch Einwirkung von alkalischem Wasserstoffperoxid²⁸⁾ auf die in Äther gelöste Verbindung unterworfen. Nach sehr heftiger und glatt verlaufender Reaktion konnten Anilin (71,5 %) und Diäthylketon (70 %) isoliert werden. Methanol und Äthanol wurden gaschromatographisch nachgewiesen. Dieses Ergebnis stimmt mit den Erwartungen überein:



Die Identifizierung des Anilins und des Diäthylketons stützt sich auf Vergleich der IR-Spektren mit denen authentischer Vergleichspräparate. Das DNP-Derivat des Diäthylketons zeigt einen Smp. von 154-155° C (Literatur: 156° C). Der Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat zeigt keine Depression. Damit ist bewiesen, daß sich zwei Äthylgruppen vom Bor zum Kohlenstoff der ursprünglichen Isonitrilgruppe umgelagert haben.

b. Die Diskussion der Infrarot-Spektren.

Wie erwartet ähneln sich die Spektren der drei Dialkylalkoxyborane sehr stark. Typische Unterschiede treten nur der Natur der Reste R entsprechend in den CH-Valenz- und -Deformationsschwingungen auf. Als Beispiel sei das Spektrum der Verbindung XIX diskutiert (s. Abb.1). Daran wird sich eine kurze Besprechung des etwas abweichenden Spektrums der Verbindung XXII anschließen.

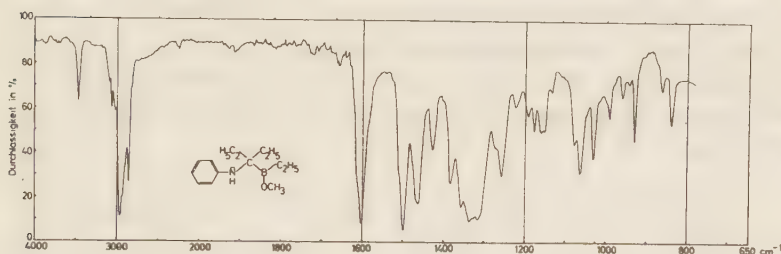


Abb.1: IR-Spektrum von Verbindung XIX, in CCl_4 .

Schlüsselbanden zur Bestätigung der obigen Struktur stellen die scharfe NH-Valenzschwingung bei 3485 cm^{-1} und die breite Bande der B-O-Streckschwingung um 1330 cm^{-1} dar.

Die hohe Lage der NH-Bande im Vergleich zu der von N-Alkylanilinen (maximal 3450 cm^{-1})²⁹⁾ ist möglicherweise durch schwache Koordination des Stickstoffelektronenpaares zum Bor hin bedingt.

Die Lage der B-O-Bande entspricht den Literaturwerten. Verschiedene Autoren geben die B-O-Streckschwingung als breite, starke Bande an, die je nach Substituenten am dreibindigen Bor im Bereich von 1350 bis 1310 cm^{-1} auftritt³⁰⁾³¹⁾.

Die symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen der aliphatischen Anteile erscheinen zwischen 2850 und 3000 cm^{-1} , ihre Deformationsschwingungen bei 1465 cm^{-1} bzw. bei 1383 cm^{-1} .

Die Phenylgruppe erkennt man an den CH-Valenzschwingungen um 3070 cm^{-1} und den ausgeprägten Gerüstschwingungen bei 1600 und 1500 cm^{-1} . Die Schulter bei 1613 cm^{-1} kann der NH-Deformationsschwingung zugeschrieben werden. Die Lage ist typisch für das Strukturelement $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N-C-}$ ²⁹⁾. Die C-O-Valenzschwingung erscheint bei 1065 cm^{-1} .

Die Deformationsschwingungen der aromatisch gebundenen H-Atome in monosubstituierten Phenylresten bei 750 und 695 cm^{-1} sind in diesem Spektrum nicht mehr enthalten, da als Lösungsmittel CCl_4 verwendet wurde. Diese Banden treten aber in den Spektren der Verbindungen XX, XXI und XXII, die als Kapillarfilm aufgenommen wurden, deutlich auf.

Zusätzlich zu den eben besprochenen Banden treten im IR-Spektrum der Verbindung XXII (Abb.2) noch die der Esterfunktion auf.

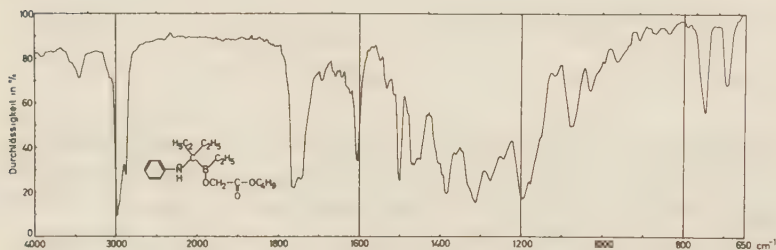


Abb.2: IR-Spektrum von Verbindung XXII, 100 % Film,kapillar.

Die starke Estercarbonylabsorption erkennt man bei 1750 cm^{-1} ; die Lage entspricht Estern mit elektronegativen Substituenten in α -Stellung ($1745\text{-}1770\text{ cm}^{-1}$) ²⁹⁾. Die C-O-Valenzschwingung ist als Gerüstschwingung viel weniger lagestabil, doch kann man wohl die beiden Absorptionen bei 1195 cm^{-1} und 1275 cm^{-1} der C-O-Valenzschwingung zuordnen.

c. Die Auswertung der H-KMR-Spektren.

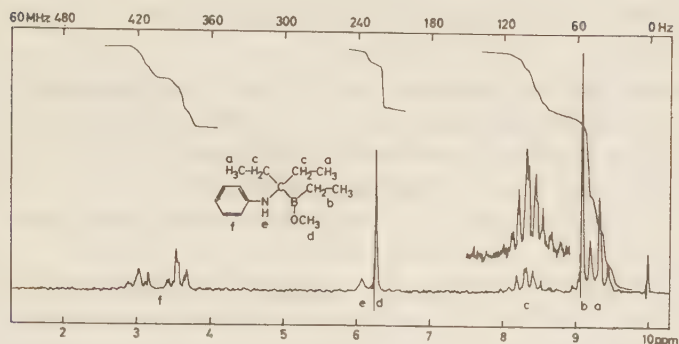


Abb.3: H-KMR-Spektrum der Verbindung XIX; 50 % in CCl_4 .

Im Kernresonanzspektrum (60 MHz; innerer Standard TMS, Lösungsmittel CCl_4) der Verbindung XIX (Abb.3) erkennt man bei $\tau = 9.2$ bis 9.5 ein etwas verzerrtes Tripletts, dem bei $\tau = 9.1$ ein Singulett folgt. Das Tripletts kann man den beiden Methylgruppen der C-Äthylgruppen zuordnen; das Singulett umfaßt die gesamte Äthylgruppe am Bor. Die Verschiebung des Methylenprotonen-Signals nach sehr hoher Feldstärke und das Zusammenfallen mit den Methylprotonen wurde schon wiederholt beobachtet³²⁾⁶⁾. Das Multiplett zwischen $\tau = 8.0$ und 8.8 kommt den vier Methylenprotonen der beiden Äthylgruppen am mittleren C-Atom zu. Das Singulett bei $\tau = 6.3$ ist den Protonen der Methoxy-Gruppe zuzuschreiben. Die Lage entspricht dem Literaturwert³³⁾. Das konzentrations- und lösungsmittelabhängige NH-Signal erscheint hier bei $\tau = 6.1$. Die fünf aromatischen Protonen schließen sich noch zwischen $\tau = 2.9$ und 3.7 an.

Die Integration der einzelnen Gruppen ergibt die geforderten Werte.

Das H-KMR-Spektrum von Verbindung XXII ist im Aliphaten-
 teil so komplex, daß eine Zuordnung nicht mehr möglich
 ist.

B. Die Umsetzung mit Thiophenol.

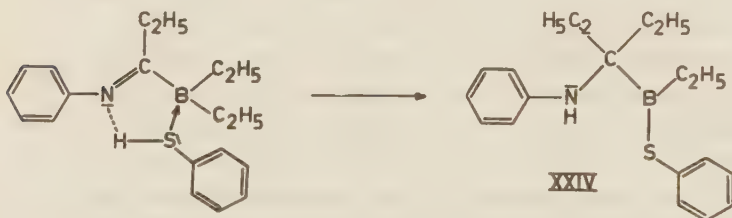
1. Darstellung und Eigenschaften der α -funktionellen Thioborane.

Da Thiophenol mit Alkylboranen bereits bei Raumtemperatur unter Abspaltung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe reagiert³⁴⁾, konnte die Umsetzung mit α -N-Phenyliminoalkylboran nur bei tiefer Temperatur erfolgen:

Zu dem aus Phenylisocyanid und Triäthylboran in Äther gebildeten 1:1-Addukt tropft man langsam bei -78°C eine ätherische Lösung von Thiophenol und läßt auf Raumtemperatur auftauen. Bei -28°C färbt sich die hellgelbe Lösung rasch intensiv rot, ab -24°C hellt sich die Farbe wieder auf.

Dem Abziehen des Äthers und des überschüssigen Thiophenols folgt die Hochvakuumdestillation.

Der wahrscheinliche Reaktionsverlauf dürfte sich eng an den unter A 1) geschilderten anschließen. Die intensive Rotfärbung ist möglicherweise mit der Bildung eines farbigen Übergangskomplexes in Einklang zu bringen.



Eigenschaften:

Alkylboran	Thioalkohol	Kp $^{\circ}\text{C}/\text{Torr}$	Ausbeute	
$-\text{CH}_3$	Thiophenol	$108-109/3 \cdot 10^{-4}$	82 %	XXIII
$-\text{C}_2\text{H}_5$	Thiophenol	$125-130/5 \cdot 10^{-4}$	72 %	XXIV

Es sind schwach gelbliche, viskose, luft- und feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeiten. Eine blaue Fluoreszenz ist selbst beim Bestrahlen mit UV-Licht nicht zu beobachten. An der Luft riechen sie wegen ihrer Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit stark nach Thiophenol. Verbindung XXIV ist sehr viskos und läßt sich bei der Destillation leicht überhitzen. Sie konnte durch Abkühlen auf -20°C zur Kristallisation gebracht werden, erweicht aber wieder bei Raumtemperatur.

2. Die Strukturermittlung.

Elementaranalyse, Kryoskopische Mol.-Gew.-Bestimmung, oxydativer Abbau und die spektroskopischen Methoden beweisen die vorgeschlagene Struktur:

a) Der oxydative Abbau mit alkalischem Hydroperoxid²⁸⁾ liefert die zu erwartenden Bruchstücke: Anilin (86 %), Diäthylketon (67 %) und Diphenyldisulfid (50 %), das durch Oxydation des Thiophenols entstanden ist.

b)

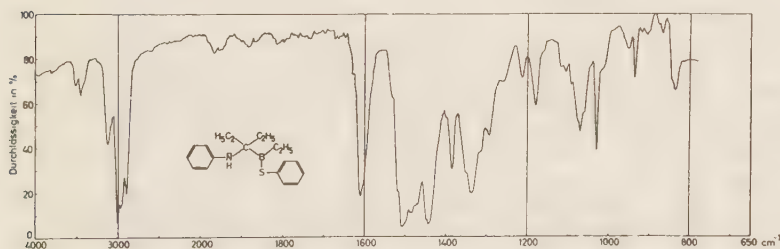
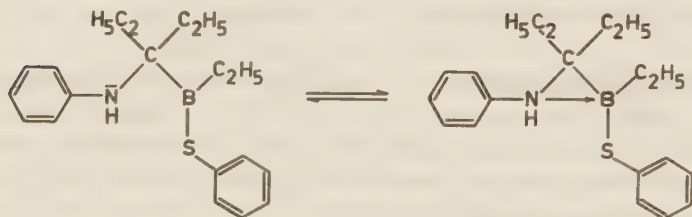


Abb.4: IR-Spektrum von Verbindung XXIV, in CCl_4

Als charakteristische Bande im IR-Spektrum (Abb.4) ist wieder die NH-Valenzschwingung anzusehen, die in aufge-

spaltener Form bei 3440 und 3500 cm^{-1} erscheint. Die Aufspaltung ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß hier eine Koordination des Stickstoffelektronenpaares zum dreibindigen Bor im Sinne einer Dreiring-Bildung leichter erfolgen kann als bei den vorhin besprochenen Alkoxyboranen (XIX bis XXII), in denen wegen des beträchtlichen Doppelbindungsanteils der B-O-Bindung die $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Koordination zurückgedrängt wird.



Wahrscheinlich bildet sich zwischen beiden Formen ein dynamisches Gleichgewicht aus. Der NH-Valenzschwingung am Dreiring sollte dann wegen der beträchtlichen Ringspannung die höherliegende Bande zuzuordnen sein.

Daß dieser Aminboran-Struktur eine gewisse Realität zuerkannt werden muß, zeigt die weiter unten beschriebene thermische Umlagerung von Verbindung XXIII über den Dreiring zu einem Thioaminoboran.

Über die Lage der B-S-Streckschwingung ist noch sehr wenig bekannt. Sie zeigt sich in dreifach koordinierten Verbindungen des Typs $\text{B}(\text{SR})_3$ als Triplett zwischen 890 und 950 cm^{-1} ³¹⁾³⁵⁾. Allgemein wird sie im Bereich von 970 und 900 cm^{-1} angegeben ³⁶⁾. In unserem Fall dürfte die scharfe Bande bei 933 cm^{-1} der B-S-Schwingung zuzuordnen sein.

Die starke Bande um 1600 cm^{-1} ist nicht nur auf die Gerüstschwingungen der beiden Aromaten zurückzuführen, sondern auch auf die NH-Deformationsschwingung oberhalb von 1600 cm^{-1} und auf die $\text{S-C}_6\text{H}_5$ -Schwingung knapp unterhalb von 1600 cm^{-1} .

Die weiteren charakteristischen Banden der aromatischen und aliphatischen Anteile entsprechen in ihrer Lage weitgehend denen in früher besprochenen IR-Spektren.

c) Als H-KMR-Spektrum (Abb.5) soll das der Verbindung XXIII diskutiert werden, da diese, wie vorhin schon erwähnt, eine thermische Umlagerung erleiden kann.

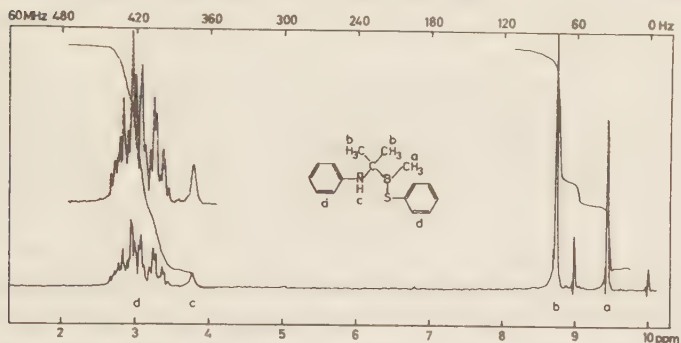


Abb.5: H-KMR-Spektrum der Verbindung XXIII, 50 % in CCl_4 .

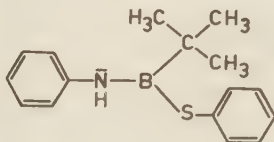
Das scharfe Singulett der B-CH_3 -Protonen bei $\tau = 9.4$ ist wegen der Abschirmung durch die Elektronen der polarierten B-C-Bindung nach sehr hoher Feldstärke verschoben. Das Singulett bei $\tau = 8.7$ umfaßt die sechs Protonen der beiden CH_3 -Gruppen am mittleren C-Atom.

Das Stickstoff-Proton erscheint als flaches Signal bei $\tau = 3.8$. Das Spektrum zeigt weiterhin zwischen $\tau = 2.7$ und 3.4 die zehn aromatischen Protonen.

Damit konnten alle Signale bis auf ein Singulett bei $\tau = 9.0$, das auf eine Verunreinigung hinweist, eindeutig zugeordnet werden.

3. Die thermische Umlagerung von Verbindung XXIII.

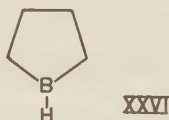
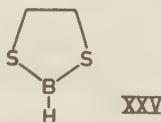
Um die Substanz XXIII sauber in die Hand zu bekommen, schien eine Hochvakuum-Destillation über eine Drehbandkolonne unerlässlich. Trotz starken Aufheizens auf über 200°C erfolgte keine Destillation mehr. Beim Behandeln des zähen Kolbeninhalts mit wenig Äther kristallisierte eine farblose, luftempfindliche Verbindung aus, der auf Grund der üblichen Untersuchungen folgende Struktur zugeteilt werden kann:



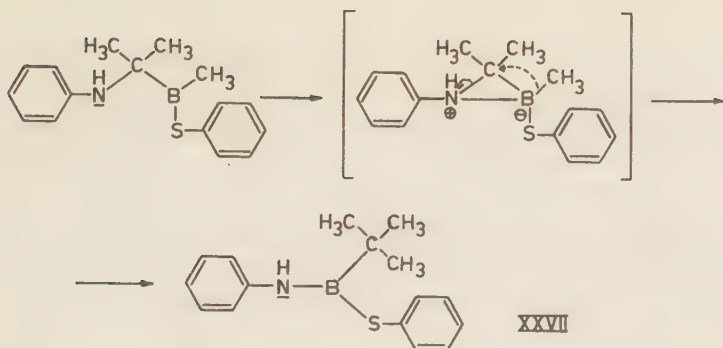
Das im Vergleich zur ersten Destillation stärkere und längere Erhitzen der Substanz hatte ihre Umlagerung verursacht. Das Thioaminoboran kann aus wenig Petroläther bei -20°C umkristallisiert werden. Smp. 86°C ; Ausbeute 97 %.

a) Darstellung des Reaktionsverlaufs.

Über den Charakter der B-S-Bindung ist noch sehr wenig bekannt³⁷⁾. ^{11}B -NMR-Spektren zeigen, daß die B-S-Bindung praktisch keinen π -Bindungsanteil aufweist. Dagegen spricht wiederum, daß Verbindung XXV keine Wasserstoffbrückenbindung ausbildet, wohl aber Verbindung XXVI:



Auch wenn man der B-S-Bindung einen geringen π -Bindungsanteil zugesteht, so besitzt das Bor doch noch eine große Neigung, sein Elektronendefizit auszugleichen. Dies geschieht in unserem Fall durch Hineinkoordinieren des freien Stickstoffelektronenpaares.



Dadurch und durch die Energiezufuhr kann wieder eine cyclische Elektronenverschiebung ablaufen:

Der Imonium-Stickstoff löst durch Heranziehen des Elektronenpaares seine Bindung zum Kohlenstoff, möglicherweise unter Mithilfe der anionisch gelockerten Methylgruppe am tetravalenten Bor, die den Kohlenstoff gleichzeitig nucleophil im Sinne einer S_Ni -Reaktion substituiert.

Die treibende Kraft der Umlagerung dürfte das Bestreben der Verbindung sein, die C-N- und B-C-Bindung gegen die thermodynamisch stabilere C-C- und B-N-Bindung auszutauschen.

Diese Umlagerung steht in Analogie zu der Ringverengung von V zu VII (S.5).

Verbindung XXIV konnte selbst durch mehrstündiges Erhitzen auf $230-250^{\circ}\text{C}$ nicht umgelagert werden.

b) Strukturermittlungen des Thioaminoborans.

Der oxydative Abbau mit H_2O_2 /Lange bestätigt die Umlagerung: Es wurden t-Butanol (83 %), Anilin (74 %) und Diphenyldisulfid (51 %) gefunden. Dimethylketon war nicht nachweisbar.

Im IR-Spektrum (nicht abgebildet) sind die breite B-N-Bande bei 1330 cm^{-1} (vgl. S.30) und die B-S-Streckschwingung bei 940 cm^{-1} strukturbeweisend.

Die Verbindung liefert erwartungsgemäß ein sehr einfaches H-KMR-Spektrum (Abb.6):

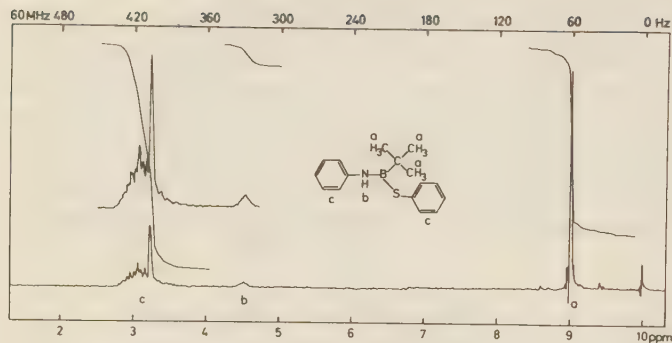


Abb.6: H-KMR-Spektrum der Verbindung XXVII, 50 % in CCl_4 .

Das vorhin der Verunreinigung zugeschriebene Signal bei $\tau = 9.0$ ist das sehr scharfe Singulett aller neun Methylprotonen.

Das NH-Proton gibt sich als sehr flaches Signal bei $\tau = 4.5$ zu erkennen. Daran schließt sich die komplexe Struktur der zehn aromatischen Protonen an.

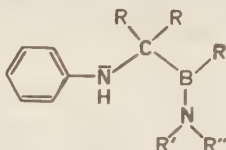
Daß sich die vergleichbaren α -funktionellen Alkoxyborane und die anschließend noch zu besprechenden Aminoborane nicht der analogen Umlagerung unterziehen, dürfte dem höheren π -Bindungsanteil der B-O- und B-N-Bindung zuzuschreiben sein. Nach Literaturangaben beträgt die Bindungsordnung für die B-O-Bindung 1.3, für die B-N-Bindung 1.8³⁸⁾. Damit ist wahrscheinlich eine ausreichende $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Koordination nicht mehr möglich.

C. Umsetzung mit Aminen.

1. Darstellung und Eigenschaften der α -funktionellen Aminoborane.

Für die Reaktionen der α -N-Phenylimino-alkylborane mit Aminen bieten sich die beiden unter A. beschriebenen Darstellungsmöglichkeiten an, d.h. die Tieftemperatur-Methode und die einfache Dreikomponentenreaktion bei Raumtemperatur mit dem entsprechenden Amin als Lösungsmittel. Wir können wieder mit dem unter A 1. geschilderten Reaktionsverlauf rechnen.

Den α -funktionellen Aminoboranen kommt die allgemeine Formel zu:



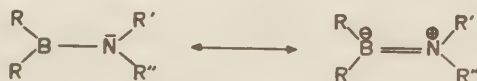
Alkylboran	Amin	Kp. °C/Torr	Ausbeute	
-CH ₃	Anilin	Fp. 66°	85 %	XXVIII
-C ₂ H ₅	Anilin	139-141/10 ⁻³	79 %	XXIX
-n-C ₄ H ₉	Anilin	160-162/2 · 10 ⁻³	75 %	XXX
-C ₂ H ₅	Diäthylamin	115/10 ⁻³	65 %	XXXI

Eigenschaften: Verbindung XXVIII bildet schneeweiße, sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, die an der Luft sehr schnell zerfließen, wobei der charakteristische Geruch nach Anilin auftritt. Die Verbindung ist in polaren und unpolaren Lösungsmitteln gut löslich; sie wurde aus Petroläther bei -20° C umkristallisiert. Alle anderen Verbindungen sind klare, viskose, blau fluoreszierende Flüssig-

keiten, die an der Luft allmählich zersetzt werden. Die Destillation der Verbindungen XXIX und XXX bereitet Schwierigkeiten, da sie sich sehr leicht überhitzen lassen und Schlieren bilden, obwohl es sich um die reinen Substanzen handelt. Auf diese Erscheinungen soll im folgenden Abschnitt noch kurz eingegangen werden.

2. Strukturermittlung und Diskussion der Bindungsverhältnisse in Aminoboranen.

Die schon frühzeitig postulierte B-N-Doppelbindung³⁹⁾ in Aminoboranen kommt durch Wechselwirkung des besetzten Stickstoff- p_z -Orbitals mit dem leeren p_z -Orbital des Bors zustande. Unter dem Einfluß dieses Atoms wird dem Stickstoff der Aminogruppe sp^2 -Konfiguration aufgezwungen, wodurch der Aufbau der energiesenkenden $p\pi-p\pi$ -Bindung möglich wird⁴⁰⁾⁴¹⁾:



Den Ladungssymbolen kommt nur ein rein formaler Charakter zu; denn der Ladungsgewinn des Boratoms bei der Bildung der koordinativen π -Bindung wird durch eine Polarisierung beider Bindungen in Richtung des elektronegativeren Stickstoffatoms wieder kompensiert⁴⁰⁾.

Der Ladungsausgleich äußert sich in der weitgehenden Übereinstimmung der physikalischen Konstanten der Aminoborane mit den entsprechenden isosteren und isoelektronischen Äthylenverbindungen⁴²⁾:

	Kp.		Kp.
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{B} \rightleftharpoons \text{N}(\text{CH}_3)_2$	123°C	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	117°C
$(\text{CH}_3)_2\text{B} \rightleftharpoons \text{NH}_2$	+4°C	$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}_2$	-7°C
$\text{Cl}_2\text{B} \rightleftharpoons \text{N}(\text{CH}_3)_2$	112°C	$\text{Cl}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$	108°C

Diese Übereinstimmung ist nur unter der Annahme völlig analoger Bindungsverhältnisse zu verstehen. Der B-N-Doppelbindungscharakter in Aminoborane kann somit als gesichert gelten. Daraus läßt sich eine energetische Behinderung der freien Drehbarkeit um die B-N-Bindung und somit das Auftreten von cis-trans-isomeren Aminoborane ableiten⁴³⁾. Untersuchungen der kernmagnetischen Resonanz bestätigen dieses Konzept⁴⁴⁾, wenngleich eine Trennung der cis-trans-Isomere wegen der geringen Rotationsenergie von 10-15 Kcal/Mol noch nicht gelungen ist. In unserem Fall haben wir es bei XXIX und XXX mit unsymmetrisch substituierten Aminoborane zu tun, die als Rotationsisomere auftreten. Ein möglicher Hinweis darauf ist der vorhin erwähnte, unregelmäßige Siedepunkt und die Schlierenbildung bei der Destillation⁴³⁾.

Die Spektren der einfachen Aminoborane sind teilweise sehr komplex. Für unsere α -funktionellen Aminoborane war wegen der noch größeren Unsymmetrie ein noch komplizierterer Aufbau der IR-Spektren zu erwarten.

Zur Diskussion seien die Spektren von XXIX und XXXI herausgegriffen. Ein wichtiges Strukturelement ist die Aminoboragruppierung. Durch umfangreiche Untersuchungen der IR-Spektren einfacher Aminoborane und der Borazole ist man über den Lagebereich der B-N-Bindung und über Verschiebungen der B-N-Absorption durch Substituenteneinflüsse am N und B recht gut unterrichtet.

Der beträchtliche Doppelbindungsanteil der B-N-Bindung in alky-substituierten Aminoborane äußert sich in der hohen Bandenlage um 1500 cm^{-1} .

Die Einführung einer N-Phenylgruppe bewirkt dagegen eine beträchtliche Lockerung der B-N-Bindungsordnung infolge Wechselwirkung des π -Elektronenpaares am Stickstoff mit dem aromatischen Ringsystem und damit eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande. Zur Veranschaulichung des Substituenteneinflusses der B-N-Absorption sind in

Abb.7 einige Aminoborane zusammengestellt⁴⁵⁾⁴⁶⁾:

	$\begin{array}{c} \diagup \text{B} \text{---} \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N} \text{---} \text{B} \diagup \end{array}$		$\nu(\text{B}=\text{N}) \text{ [cm}^{-1}\text{]}$	$\nu(\text{NH})$
A	CH_3 , CH_3	CH_3 , CH_3	1530	
B	C_2H_5 , C_2H_5	C_2H_5 , C_2H_5	1490	
C	CH_3 , CH_3	CH_3 , C_6H_5	1388	
D	CH_3 , C_6H_5	CH_3 , C_6H_5	1381	
E	C_2H_5 , C_6H_5	C_2H_5 , C_6H_5	1383	
F	CH_3 , CH_3	H , C_6H_5	1332	3390

Abb.7.

Der Vergleich von Verbindung D mit E zeigt, daß bei einer N-Phenylverbindung der Austausch der Methylgruppe am Bor gegen einen größeren Alkylrest nur eine unwesentliche Erhöhung der Wellenzahlen verursacht. Für Verbindung XXIX sollte demnach (gemäß F) eine B-N-Frequenz von 1335-1340 cm^{-1} zu erwarten sein.

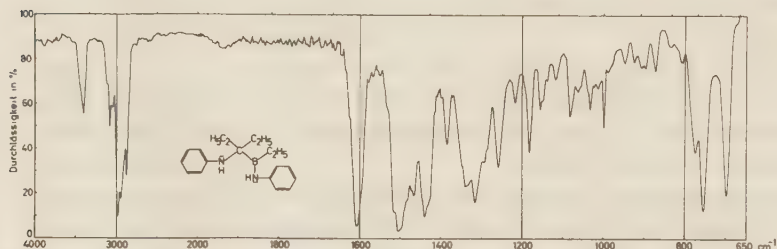


Abb.8: IR-Spektrum der Verbindung XXIX; 100 % Film, kapillar.

Im IR-Spektrum von XXIX (Abb.8) ist tatsächlich eine starke Absorption bei 1335 cm^{-1} festzustellen, die wir der Aminoborangruppierung zuordnen. Die daneben liegende Bande bei 1312 cm^{-1} , die auch im Spektrum von XXXI (Abb.9) auftritt, kommt nach Literaturangaben den B-Alkyldeformationsschwingungen in Aminoboranen zu⁴⁷⁾⁴⁸⁾.

Die NH-Valenzschwingung der Aminoborangruppierung macht sich als scharfe Bande bei 3400 cm^{-1} bemerkbar. Die Lage entspricht gut dem Literaturwert⁴⁹⁾ (s. $\nu_{\text{(NH)}}$ von Verbindung F, Abb.7). Die höherfrequente Schulter bei 3440 cm^{-1} ist der anderen NH-Valenzschwingung zuzuordnen (vgl.S.17). Die normale Lage deutet nicht auf eine Dreiringbildung hin.

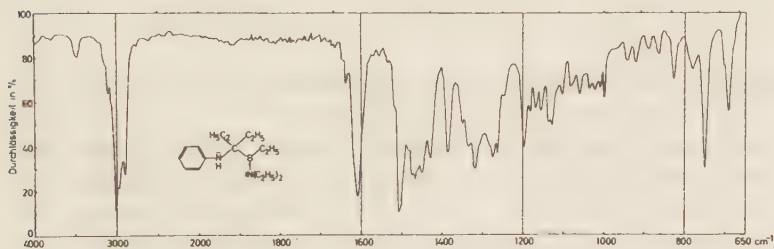


Abb.9: IR-Spektrum der Verbindung XXXI; 100 % Film, kapillar.

Im IR-Spektrum von XXXI (Abb.9) liegt die NH-Valenzschwingung analog bei 3450 cm^{-1} . Die B-N-Absorption sollte wegen des höheren Doppelbindungsanteils im Vergleich zu XXIX wesentlich höher liegen und zwar gemäß Verbindung B (Abb.7) in der Nähe von 1490 cm^{-1} .

Die breite Bande um 1470 cm^{-1} ist sicherlich der B-N-Absorption zuzuschreiben; sie wird bei 1450 cm^{-1} von einer CH_2 -Deformationsschwingung flankiert.

Die starke Bande um 1600 cm^{-1} in beiden Spektren weist nicht nur auf die aromatischen Gerüstschwingungen hin, sondern ebenso auf die NH-Deformationsschwingungen.

Die Interpretation der weiteren Aromaten- und Aliphatenan-

teile schließt sich wegen der strukturellen Ähnlichkeit eng an die spektroskopischen Untersuchungen der Alkoxy- und Thioborane an.

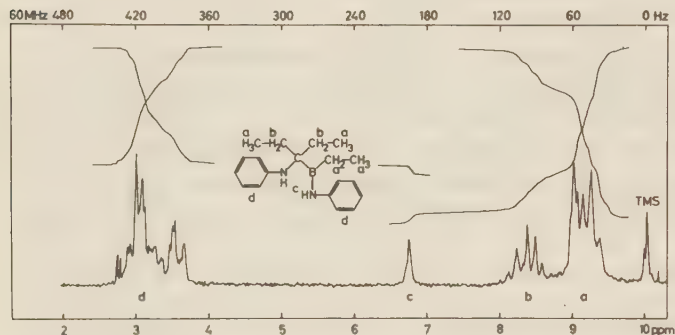


Abb.10: H-KMR-Spektrum der Verbindung XXIX, 50 % in CCl_4 .

Das H-KMR-Spektrum von XXIX (Abb.10) zeigt im aliphatischen Bereich zwei Multipletts zwischen $\tau = 8.1$ und 8.7 bzw.

$\tau = 8.9$ und 9.4 . Ersteres ist den vier Methylenprotonen am mittleren C-Atom zuzuordnen, das zweite umfaßt alle neun Methylprotonen und die beiden B-Methylenprotonen (vgl.S.19). Bei 6.8 ist das Singulett des einen NH-Protons zu erkennen.

Das komplexe Signal zwischen $\tau = 2.7$ und 3.7 nimmt sämtliche zehn aromatische Protonen auf.

Die Integration entspricht der vorgeschlagenen Protonenanzahl.

H-KMR-Spektrum von XXXI (Abb.11): Das Multiplett zwischen $\tau = 8.8$ und 9.4 zeigt sämtliche zwölf Methylprotonen und die fünf B-Äthyl-Protonen an. Das verzerrte Signal um $\tau = 8.3$ entspricht den vier C-Methylenprotonen.

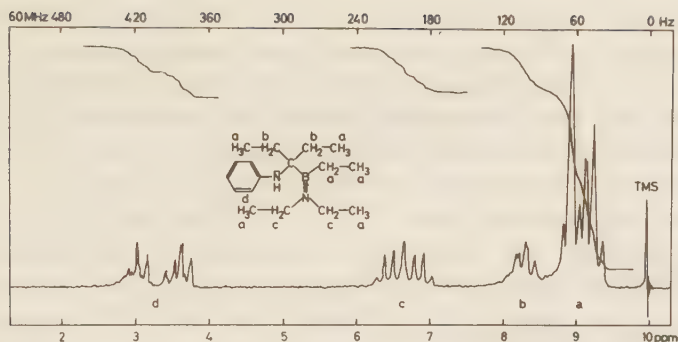


Abb.11: H-KMR-Spektrum der Verbindung XXXI; 50 % in CCl_4 .

Die beiden Methylengruppen am N sind wegen der gehinderten Rotation um die B-N-Doppelbindung nicht gleichwertig und geben sich in Form zweier ineinandergeschobener Quadrupletts zu erkennen. Zwischen $\tau = 2.8$ und 3.8 erscheinen die fünf aromatischen Protonen.

Die Integration entspricht dem Vorschlag.

II. Additionen mit Eliminierung der α -Anilinogruppe.

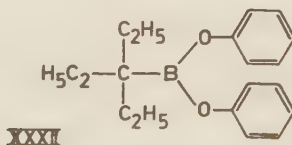
Im I. Teil ist gezeigt worden, daß man α -funktionelle Alkoxyborane, Thioborane und Aminoborane durch einfache Dreikomponentenreaktionen aus Phenylisonitril, Alkylboranen und H-aciden Verbindungen bequem synthetisieren kann. Analoge Reaktionen erhofften wir uns auch bei der Umsetzung des α -N-Phenylimino-alkylborans mit Phenol, Wasser und Chlorwasserstoff.

A. Umsetzung mit Phenol.

1. Darstellung und Eigenschaften:

Phenylisonitril reagiert mit der Lösung aus Triäthylboran und überschüssigem Phenol in THF bei Raumtemperatur mit mäßiger Wärmetönung. Die nach Abdestillieren des THF und des Phenols zurückbleibende gelbliche Flüssigkeit wird im Hochvakuum destilliert. Die übergehende, farblose, nicht fluoreszierende Flüssigkeit enthält nach der Elementaranalyse Bor und Sauerstoff, jedoch keinen Stickstoff.

Nach der üblichen Strukturermittlung wurde der Verbindung folgender Bau zuerkannt:



Ausbeute an reiner Substanz: 88 %.

Des Überblicks wegen soll auf den Reaktionsverlauf erst in Abschnitt II C) nach der Umsetzung des Iminoalkylborans mit Wasser umfassend eingegangen werden.

2. Strukturbeweise:

a) Ein wichtiges Indiz für den Strukturvorschlag liefert das beim oxydativen Abbau in hoher Ausbeute erhaltene Triäthylcarbinol (91 %), wogegen Diäthylketon auch nicht in Spuren nachgewiesen werden konnte. Aus der wäßrigen Phase konnten 52 % Phenol isoliert werden.

b) Die überragende Bande des IR-Spektrums (Abb.12) ist die B-O-Streckschwingung um 1300 cm^{-1} , die bei 1390 und 1365 cm^{-1} von der Methyl-Deformationsschwingung der an einem tertiären C-Atom gebundenen Alkylreste begleitet wird²⁹⁾.

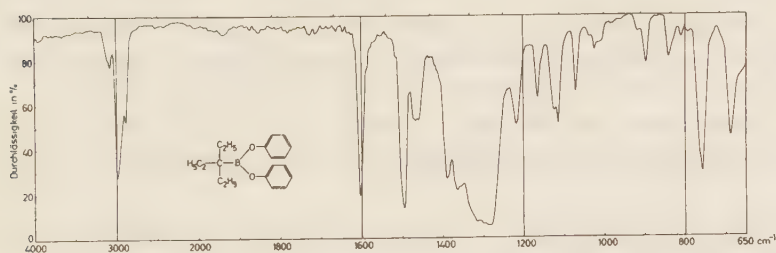


Abb.12: IR-Spektrum der Verbindung XXXII, 100 % Film, kapillar.

c) Im H-KMR-Spektrum (Abb.13) kann man dem verzerrten Triplet zwischen $\tau = 8.9$ und 9.2 die neun Methylprotonen und dem verzerrten Quadruplett zwischen $\tau = 8.3$ und 8.7 die sechs Methylenprotonen der Triäthylcarbinylgruppierung zuordnen. Die Integration gibt ein Protonenverhältnis von 3:2 an.

Wäre am Bor noch eine Äthylgruppe wie bei den Verbindungen in Teil I, so müßte das Verhältnis 11:4 lauten, weil die B-CH₂-Protonen im Bereich der Methylprotonen liegen (vgl. S.19u.32).

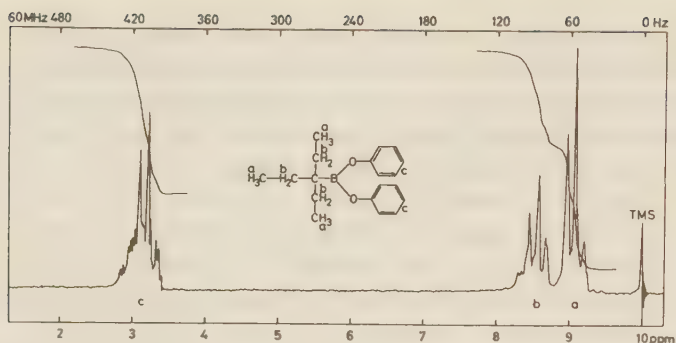
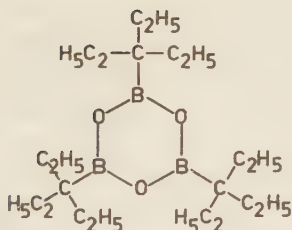


Abb.13: H-KMR-Spektrum der Verbindung XXXII, 50 % in CCl_4 .

Das sehr komplexe Signal zwischen $\tau = 2.8$ und 3.4 läßt sich den aromatisch gebundenen Protonen zuordnen. Die Integration zeigt dafür 9.9 H an (theoretisch 10 H). Dadurch und durch das Fehlen von Stickstoff wird die Anwesenheit von zwei Phenolresten im Molekül bewiesen.

B. Umsetzung mit Wasser.

Bei Zugabe von Phenylisocyanid zu einem Gemisch aus äquimolarem Triäthylboran mit der dreifachen Menge Wasser in THF erfolgt eine starke exotherme Reaktion. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man ein zweiphasiges Reaktionsgemisch. Die untere Schicht kann als Anilin identifiziert werden. Die obere Schicht liefert nach der Destillation eine farblose, klare Flüssigkeit, der nach Strukturermittlungen die Boroxol-Gruppierung XXXIII zukommt:



XXXIII

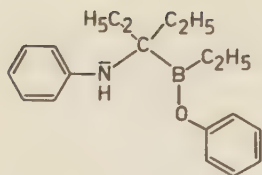
Ausbeute: 74 %.

Der Strukturbeweis stützt sich auf das beim oxydativen Abbau mit H_2O_2 /Lauge in hoher Ausbeute erhaltene Triäthylcarbinol (95 %), auf den Vergleich des IR- und H-KMR-Spektrums mit den in der Literatur gemachten Angaben über diese Verbindung¹⁷⁾ und auf die Elementaranalyse.

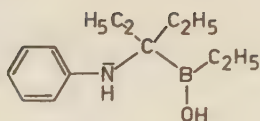
C. Darstellung des wahrscheinlichen Reaktionsverlaufs.

Die Bildung des Triäthylcarbinylborsäurephenylesters XXXII bzw. des Boroxols XXXIII aus den eingesetzten Reaktionspartnern kam sehr überraschend. Es schien zunächst schwierig, einen plausiblen Mechanismus zu finden, der die Bildung dieser unterschiedlichen Reaktionsprodukte in gleicher Weise erklären könnte.

Wir dürfen als ersten Reaktionsschritt wieder die Adduktbildung aus Phenylisocyanid und Triäthylboran annehmen. Das nach der Umlagerung gebildete α -N-Phenylimino-alkylboran geht mit Phenol bzw. Wasser eine 1,3-Addition ein unter Bildung der nach den Erfahrungen aus Teil I erwarteten Verbindungen XXXIV und XXXV:

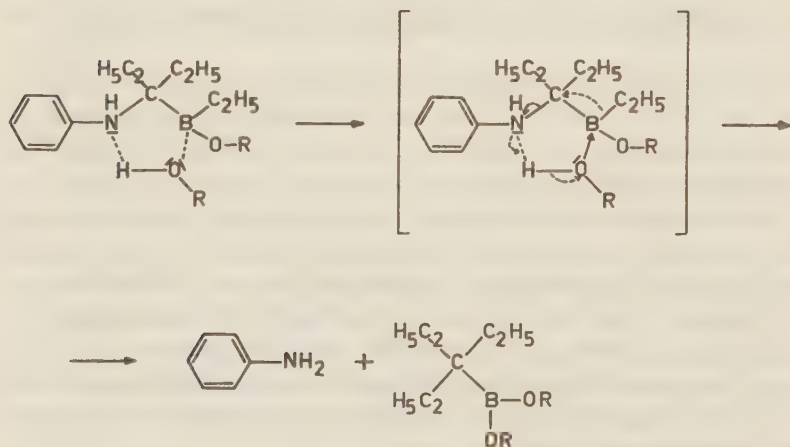


XXXIV



XXXV

Verbindungen dieser Art sind mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoff und dem dreibindigen Bor, den α -N-Phenyliminoalkylboranen vergleichbar, nochmals in der Lage, die im Überschuß vorhandenen protonenaciden Verbindungen in 1,3-Stellung anzulagern. Durch die mögliche Ausbildung der koordinativen Bindung zum Bor findet die cyclische Elektronenverschiebung unter Wanderung der letzten Alkylgruppe statt:



R = H oder C₆H₅

Der Oxonium-Sauerstoff gibt den Wasserstoff als Proton an den Stickstoff ab. Dieser löst durch Heranziehen der Valenzelektronen seine Bindung zum Kohlenstoff sicherlich unter Mithilfe des partiell negativierten, ablösebereiten Äthylrestes am tetravalenten Bor. Es entstehen somit Anilin und Alkylborsäureester bzw. Alkylborsäure, die sehr leicht durch cyclische Kondensation in B-Trialkylboroxol übergeht.

Zur Diskussion der Frage, warum in diesen und den anschließenden Umsetzungen noch eine zweite Addition erfolgen kann, sind verschiedene Gesichtspunkte zu berücksichtigen:

1. Der Startpunkt der zweiten Addition ist sicherlich wieder der Aufbau einer koordinativen Bindung zum Bor. Dieser ist abhängig einerseits von der koordinativen Absättigung des Bors durch den Doppelbindungsanteil der schon vorhandenen B-Y-Bindung (Y = O, S, N) und andererseits von der sterischen Hinderung am B-Atom.
2. Die Triebfeder für die cyclische Elektronenverschiebung dürfte der energetische Gewinn bei der Knüpfung der neuen σ -Bindung zum Bor sein. ("Prinzip des maximalen Gewinns an σ -Bindungsenergie" ²⁴⁾.)
3. Die Acidität der protonenaciden Verbindung, d.h. die mit möglichst geringem Energieaufwand erfolgende Abspaltung eines Protons, sollte ebenso den Reaktionsablauf entscheidend beeinflussen.

Zu 1: Der Bindungsgrad von B-Y ist in I B4.) bereits diskutiert worden:

B-N:1.8 B-O:1.3 B-S: wahrscheinlich nahe 1.0 !

Zu 2: Über die thermodynamischen Bindungsenergien existieren folgende Literaturangaben:

B-O-Bindung	120-130 kcal/Mol	50)51)
B-N-Bindung	106 kcal/Mol	50)52)
B-S-Bindung	89.2 kcal/Mol	53)

Zu 3: Über die Dissoziationsexponenten der protonenaciden Verbindungen sind folgende Angaben zu finden:

pK von Thiophenol: ~ 7.5 ⁵⁴⁾
pK von Phenol: ~ 10 ⁵⁴⁾⁵⁵⁾
pK von Wasser: 14
pK von Methanol: ~ 18 ⁵⁵⁾

Der interessanteste Gegensatz tritt bei den Umsetzungen von Thiophenol und Phenol auf, bei denen unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen eine bzw. zwei Additionen möglich sind. Die Ursache ist in der beträchtlichen Energiedifferenz von 35 Kcal/Mol bei der Knüpfung der neuen σ -Bindung zu suchen. Außerdem wäre es denkbar, daß der großvolumige Schwefel den Eintritt eines zweiten Thiophenolrestes behindert, so daß keine ausreichende Überlappung der p_z -Orbitale erfolgen kann.

Günstig würde sich dagegen das koordinativ ungesättigte Bor und die höhere Acidität des Thiophenols auf die zweite Addition auswirken.

Daß bei den Aminoboranen keine zweite Addition erfolgt, ist auf die weitgehende Absättigung des Bors zurückzuführen.

Der Unterschied in der Reaktionsweise von Wasser und Methanol dürfte nur graduell sein, so daß das Erhitzen der Methoxyverbindung mit Methanol im Einschlußrohr zur zweiten Anlagerung führen könnte.

D. Umsetzung mit Chlorwasserstoff.

Daß Chlorwasserstoff sich zweifach an α -N-Phenyliminoalkylboran anlagern würde, war von vornherein nicht ohne weiteres einzusehen; denn Chlor koordiniert zum Bor wesentlich schwächer als Sauerstoff oder Stickstoff. In der Literatur wird folgende Reihenfolge der Donatorstärke angegeben:



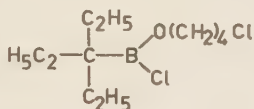
und diese durch die Bildungsenergie von Koordinationsbindungen bestätigt⁵¹⁾⁵²⁾:



RCl bildet keinen Komplex mit BF_3 !

1. Darstellung und Eigenschaften des Reaktionsproduktes.

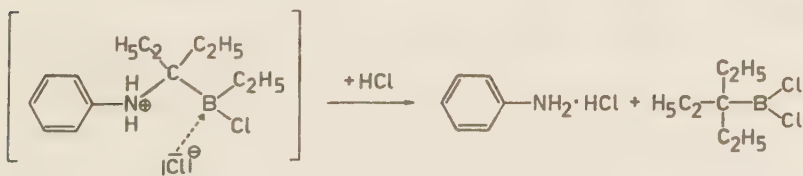
Zu der THF-Lösung des 1:1-Adduktes aus äquimolaren Mengen Triäthylboran und Phenylisonitril tropft man langsam bei -78°C eine mit Chlorwasserstoffgas gesättigte ätherische Lösung in fünffachem Überschuß zu und läßt auf Raumtemperatur auftauen. Das nach einiger Zeit langsam auskristallisierende Anilinhydrochlorid wird abgetrennt und die Lösung destilliert. Die erhaltene farblose, leicht bewegliche, luftempfindliche Flüssigkeit besitzt die Struktur:



XXXVI

2. Wahrscheinlicher Reaktionsverlauf:

Nach der ersten 1.3-Addition des Chlorwasserstoffs an das Phenylimino-alkylboran liegt das Reaktionsprodukt als Hydrochlorid vor:



Das sich langsam abspaltende Anilin wird von Chlorwasserstoff unter Bildung von Anilinhydrochlorid abgefangen. Die gleichzeitige Anionotropie des Äthylrestes und das Anteiligwerden des Chloridions am Bor vervollständigen das Reaktionsbild.

Der Reaktionsverlauf wird also weitgehend von der Säurestärke des Chlorwasserstoffs diktiert und nur in untergeordnetem Maß von der Koordinationsfähigkeit des Chlors. Das gebildete Triäthylcarbinylbordichlorid bewirkt bei dem als Lösungsmittel vorhandenen Tetrahydrofuran eine Ätherspaltung⁵⁶⁾⁵⁷⁾. Die Rückkoordination der Chlorelektronenpaare zum Bor ist so gering, daß THF mit der Verbindung ein Ätherat bilden kann, das sich bereits bei Raumtemperatur langsam umlagert:



3. Strukturbeweise:

Charakteristisch für die obige Struktur ist im IR-Spektrum (o. Abb.) die breite Bande der B-O-Streckschwingung um 1330 cm^{-1} und die scharfe B-Cl-Absorption bei 892 cm^{-1} , für die eine Lage zwischen 890 und 910 cm^{-1} angegeben wird³¹⁾.

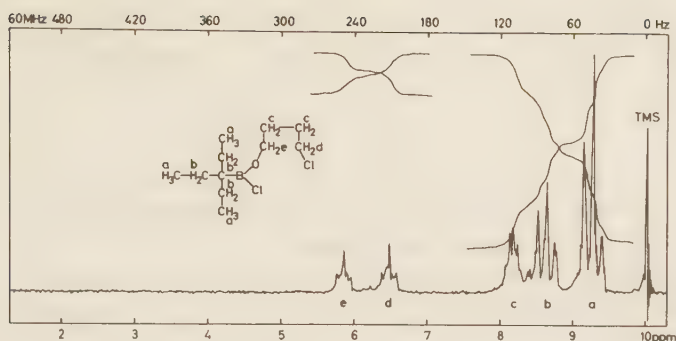


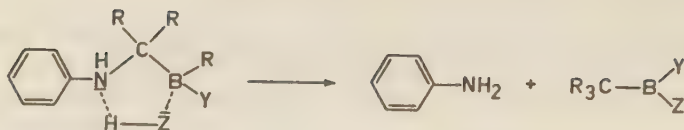
Abb.14: H-KMR-Spektrum der Verbindung XXXVI; 50 % in CCl₄.

Das H-KMR-Spektrum zeigt zwischen $\tau = 8.3$ und 8.8 bzw. 9.1 und 9.5 die schon bekannten signale der Methylen- und Methylprotonen der Triäthylcarbinylgruppierung. Daran schließt sich zwischen $\tau = 8.1$ und 8.3 das Multipllett der vier Protonen der beiden mittleren Methylengruppen des THF-Restes an. Die Lage des Signals der Cl-CH₂-Protonen bei $\tau = 6.5$ entspricht dem Literaturwert³³⁾. Das Signal bei $\tau = 5.8$ ist der O-CH₂-Gruppe zuzuordnen. Die Verschiebung zu niedriger Feldstärke gegenüber den Literaturangaben kann damit erklärt werden, daß das Bor vom Sauerstoff Elektronen abzieht, wodurch die Abschirmung der O-Methylenprotonen verringert wird.

Die Integration zeigt die vorgeschlagene Protonenanzahl an.

E. Reaktion von α -Anilino-alkylalkoxyboran (XIX) mit Chlorwasserstoff.

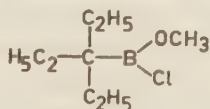
Nach den Überlegungen in Teil II C sollte auch die Anlage einer von HY verschiedenen protonenaciden Verbindung HZ an die in Teil I beschriebenen Verbindungen möglich sein, um Borverbindungen mit verschiedenen Resten (Y,Z) zu erhalten.



Deshalb brachten wir das α -Anilinoalkyl-methoxyboran (XIX) mit Chlorwasserstoff zur Umsetzung:

In die benzolische Lösung von XIX wird bei 80° C Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Das nach kurzer Zeit ausfallende Anilinhydrochlorid wird von der farblosen Flüssigkeit abgetrennt. Diese liefert nach der Destillation eine leicht bewegliche, farblose, luftempfindliche Substanz, die an feuchter Luft HCl abspaltet.

Die erhaltene Verbindung, ein Triäthylcarbinylmethoxyborchlorid, bestätigt die Erwartungen:



XXXVII

Strukturbeweise:

Der oxydative Abbau lieferte in sehr guter Ausbeute Triäthylcarbinol (91 %); Methanol wurde gaschromatographisch nachgewiesen.

Das IR-Spektrum zeigt um 1315 cm⁻¹ die starke B-O-Bande, bei 907 cm⁻¹ die scharfe B-Cl-Absorption.

Die stets in der gleichen Form auftretenden Protonensignale der Triäthylcarbinylgruppe, sind im H-KMR-Spektrum (Abb.15) zwischen $\tau = 8.4$ und 9.4 zu erkennen:

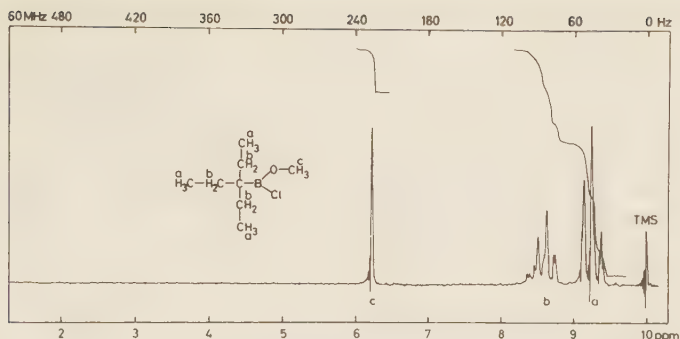


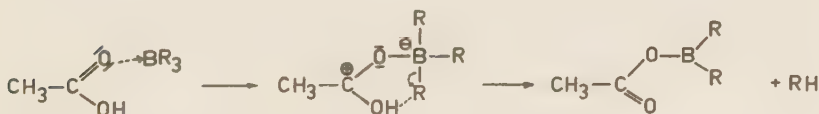
Abb.15: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung XXXVII; 50 % in CCl_4 .

Die Lage des Singulett der Methoxy-Protonen ist gegenüber der Ausgangssubstanz (XIX) unverändert (vgl. Abb.3).

III. Die Reaktion mit Essigsäure.

Bei der Umsetzung des α -N-Phenylimino-alkylborans mit Essigsäure zeigt sich eine neue Reaktionsmöglichkeit durch die in Nachbarschaft zum Hydroxyl stehende Carbonylgruppe, die am Bor ebenso koordinieren kann.

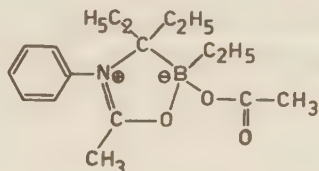
Da Essigsäure bereits bei Raumtemperatur mit Triäthylboran unter Äthanentwicklung reagiert⁵⁸⁾,



konnte die Umsetzung nur bei tiefer Temperatur erfolgen.

1. Darstellung und Eigenschaften der Reaktionsprodukte.

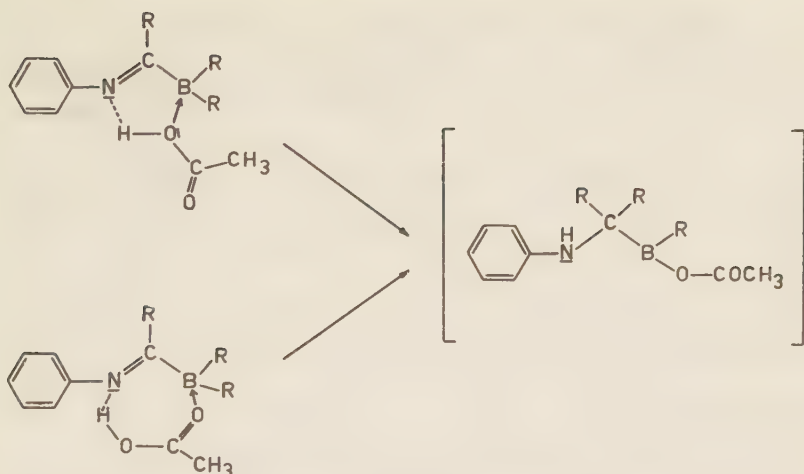
Zu der THF-Lösung des 1:1-Adduktes aus Phenylisonitril und Triäthylboran tropft man bei -78°C die dreifache Menge an Eisessig zu. Nach dem Auftauen und Abziehen des überschüssigen Eisessigs fällt auf Zusatz von Petroläther eine farblose, kristalline Substanz aus, die als Acetanilid identifiziert werden konnte. Die übrige gelbliche Lösung liefert nach der Hochvakuumdestillation eine farblose, hochviskose Flüssigkeit, die bald zu weißen Kristallen erstarrt. Ausführliche Untersuchungen deuten auf die Struktur eines 1-Bora-3-aza-5-oxa-cyclopenten-Derivates, eines neuen heterocyclischen Ringsystems hin:



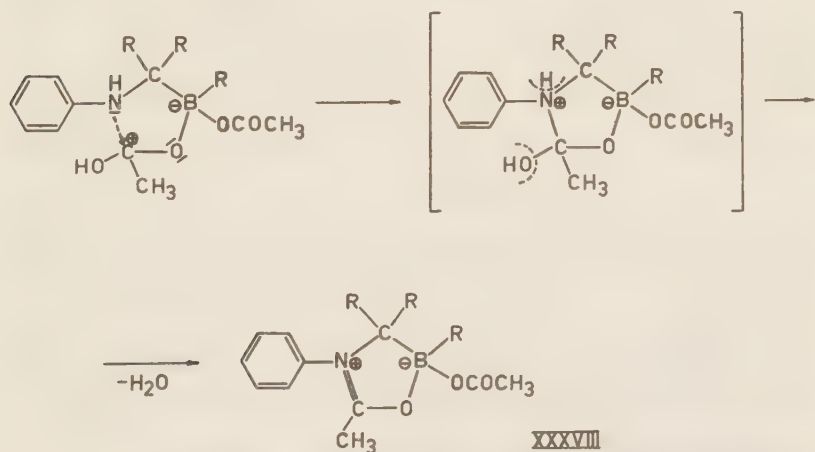
Die Verbindung ist in polaren und unpolaren Lösungsmitteln gut löslich und kann aus wenig Petroläther ($50-70^{\circ}\text{C}$) bei -20°C umkristallisiert werden. Große, farblose, luftbeständige Kristalle vom Fp. $81.5-82^{\circ}\text{C}$. Ausbeute 54 %.

2. Deutung des Reaktionsverlaufs.

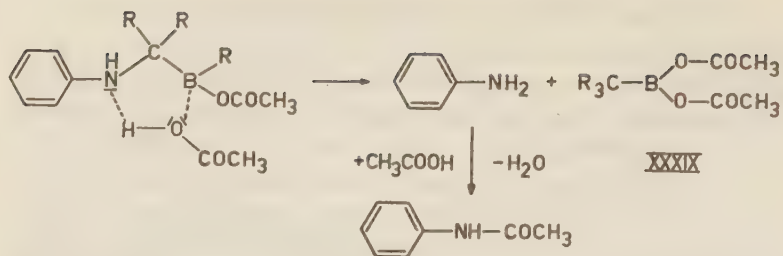
Es muß zunächst wieder eine 1.3-Addition der Essigsäure an das entstandene α -N-Phenylimino-alkylboran angenommen werden. Dabei ist es gleichgültig, ob die Koordination zwischen dem Sauerstoff der OH- oder der Carbonylgruppe erfolgt; denn in jedem Fall entsteht das gleiche Reaktionsprodukt:



Dieses Zwischenprodukt kann mit Essigsäure weiterreagieren:
Durch Anlagerung der Carbonylgruppe an das dreibindige Bor
und Wasserabspaltung entsteht der neue Heterocyclus:

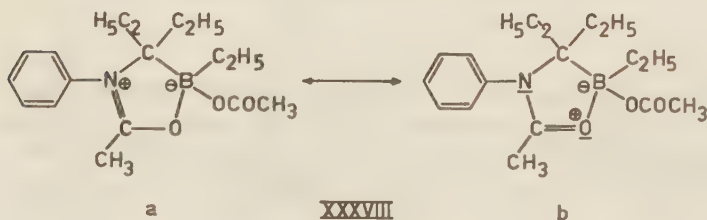


Das als Nebenprodukt isolierte Acetanilid könnte durch
folgende Reaktion entstanden sein:



Ein Versuch, das gleichzeitig entstehende Diacetat XXXIX nachzuweisen, wurde bisher nicht unternommen.

Der Heterocyclus kann durch zwei mesomere Formeln beschrieben werden, wobei allerdings wegen der unterschiedlichen Elektronegativitäten von Sauerstoff (= 3.5) und Stickstoff (= 3.0)²⁷⁾ die Formulierung XXXVIII a den Vorrang haben dürfte:



Das Ringsystem ist sehr widerstandsfähig. Durch Kochen mit Eisessig wird kein Acetanilid abgespalten. Man gewinnt den Ring quantitativ zurück

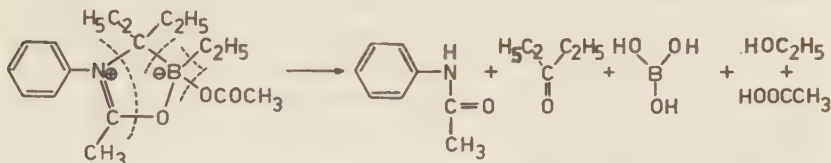
Der Acetatrest am Bor kann durch Kochen der Verbindung mit KCN in THF nicht gegen den Cyan-Rest ausgetauscht werden.

3. Strukturbeweise für das Ringsystem.

a) Die ringöffnende Oxydation mit Hydroperoxid/Lauge liefert die erwarteten Bruchstücke:

Acetanilid (73 %), Diäthylketon (67 %) und Essigsäure (37 %).

Diese Verbindungen wurden durch Vergleich mit authentischen Präparaten bewiesen. Äthanol konnte gaschromatographisch nachgewiesen werden.



b)

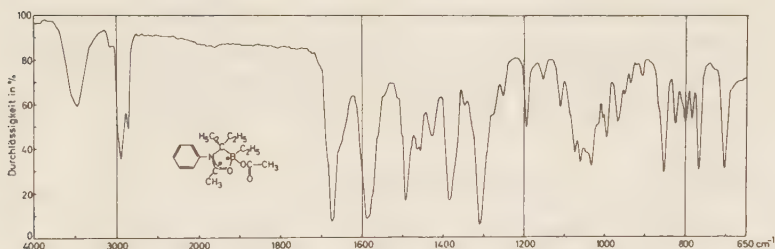
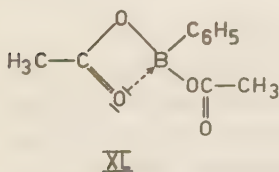


Abb.16: IR-Spektrum der Verbindung XXXVIII; 2.0 mg in 1 g KBr.

Schlüsselbanden zur Bestätigung der obigen Ringstruktur stellen im IR-Spektrum (Abb.16) die N-C-O -Absorption und die Carbonylbande des Acetatrestes dar.

Über die Lage der C=O -Absorption eines Acetatrestes an vierbindigem Bor sind in der Literatur keine Angaben zu finden.



In der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{B(OOCCH}_3\text{)}_2$ (XL) tritt eine Carbonylbande infolge der möglichen Koordination zum Bor bei niedrigerer Frequenz auf (1610 cm^{-1}), die andere nicht koordinierte relativ normal bei (1700 cm^{-1} 59).

Da in XXXVIII wegen der Vierbindigkeit des Bors keine Koordination möglich ist, muß man annehmen, daß die Bande um 1672 cm^{-1} der C=O-Valenzschwingung des Acetatrestes zukommt. Die Verschiebung zu niederen Wellenzahlen kann damit erklärt werden, daß die negative Ladung nicht auf das zentrale Boratom, sondern auf die im Vergleich zum Bor elektronegativeren Bindungspartner in Form von Partialladungen lokalisiert ist, wodurch die C=O-Doppelbindung geschwächt wird.

Für die $\text{N}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}$ -Schwingung ist gegenüber einer reinen C=N- und C=O-Absorption eine niederfrequente Bandenlage zu erwarten. Man sollte deshalb die starke Bande um 1595 cm^{-1} der $\text{N}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}$ -Valenzschwingung zuordnen.

Bekräftigt wird diese Annahme durch ein in jüngster Zeit von A. Haag dargestelltes bicyclisches Ringsystem⁶⁰⁾ mit der gleichen $\text{N}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}$ -Gruppierung. Im IR-Spektrum findet man ebenfalls um 1600 cm^{-1} eine starke Absorption.

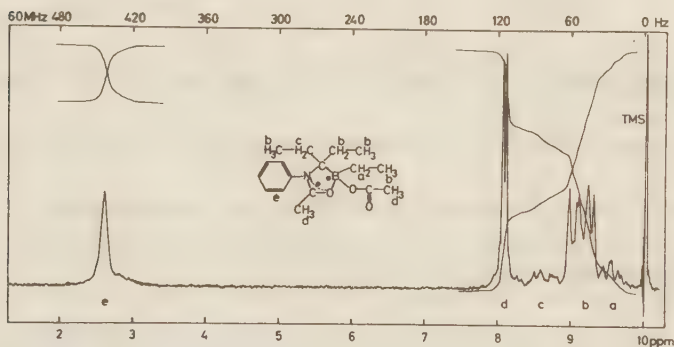


Abb. 17: H-NMR-Spektrum der Verbindung XXXVIII, 50 % in CCl_4 .

Im H-NMR-Spektrum (Abb. 17) von XXXVIII umfaßt das Multi-
plett zwischen $\tau = 8.9$ und 9.3 die Methylprotonen des
B-Äthylrestes, sowie die beiden Methylgruppen der Äthylreste
am mittleren C-Atom und eine C-Methylengruppe, die auffallend
hoch liegt. Modellbetrachtungen des Ringsystems zeigen, daß
die in cis-Stellung zum Acetatrest stehende C-Methylengruppe

in den Abschirmungskegel der Carbonylgruppe gelangt, wodurch die Verschiebung des Protonensignals nach hohem Feld verursacht wird. Die andere C-Methylengruppe erscheint bei normaler Lage zwischen $\tau = 8.2$ und 8.8 als flaches, schlecht aufgelöstes Signal. Die beiden B-Methylenprotonen erkennt man bei sehr hohem Feld zwischen $\tau = 9.4$ und 9.8 . Nach Untersuchungen von R.Damico⁽⁶¹⁾ an Tetraalkylboraten bewirkt die negative Zentralladung am Bor eine chemische Verschiebung der Methylenprotonen nach hohen Feldstärken.

Die beiden scharf nebeneinander liegenden Singulett bei 8.0 und 8.1 kann man den beiden Methylresten an der C-O-Gruppierung zuordnen.

Die fünf aromatischen Protonen geben sich als scharfes Signal bei $\tau = 2.6$ zu erkennen.

Die Integration der einzelnen Gruppen entspricht der vorgeschlagenen Protonenanzahl.

EXPERIMENTELLER TEIL

A. Vorbemerkungen.

Zur Durchführung dieser Arbeit standen folgende Geräte in unserem Institut zur Verfügung:

Infrarot-Doppelstrahlmonochromator "Leitz" Nr.86,
Kernresonanzspektrograph "Jeol" 60 MHz,
Dampfdruck-Osmometer "Mechrolab" Modell 301 A,
Gaschromatograph Perkin-Elmer-Fraktometer 116.

Für die Aufnahmen der IR-Spektren danke ich herzlich Herrn Dr.A.Haag und Etl.R.Schmidt, für die Anfertigung der Protonenresonanz-Spektren Herrn Dr.A.Maercker und Frau Nuding. Mein herzlicher Dank gilt ferner Herrn H.Zankl für die Durchführung der Elementaranalysen, die wegen der teils sehr empfindlichen Substanzen recht schwierig war.

Für die Umsetzungen diente als Apparatur - wenn nicht anders angegeben - ein schlanker, in ein Dewar-Gefäß passender, 250 ml Reaktionskolben mit abgeflachtem Boden, Magnetrührer, Tropftrichter mit Druckausgleich; als Schutzgas strömender, nachgereinigter Stickstoff. Die Dosierung von Triäthyl- und Tri-n-butylboran geschah mittels Pipette und Peleus-Ball unter Stickstoff. Dabei hat sich das Einsaugen eines kleinen Stickstoffpolsters in die Spitze der gefüllten Pipette bewährt, wodurch die Tropfgefahr während des Überführens vom Vorratsgefäß zum Reaktionskolben verringert wird. Da das nicht allzu beständige Phenylisonitril⁶²⁾⁶³⁾ und die sehr sauerstoffempfindlichen Trialkylborane nicht vor jeder Umsetzung erneut destilliert wurden, können die angegebenen Ausbeuten um etwa 5-10 % höher angenommen werden. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.

B. Reaktionen der α -N-Phenyliminoalkylborane mit OH-aciden Verbindungen.

1. Umsetzung von Phenylisocyanid mit Triäthylboran und Methanol bei -78° C.

10 ml (= 6.9 g $\hat{=}$ 70.4 mMol) Triäthylboran werden in 20 ml THF gelöst und im Aceton/Trockeneis-Kältebad auf -78° C gekühlt. Dann tropft man 7.25 g (= 70.4 mMol) Phenylisocyanid, in 15 ml THF gelöst, innerhalb von 30 Min. unter Rühren zu. Die anfänglich blaugrüne, später orangegelbe Lösung des 1:1-Adduktes wird noch kurze Zeit gerührt. Dann fügt man tropfenweise, um eine örtliche Erwärmung zu vermeiden, die dreifache Menge (= 6.5 g) an Methanol zu, entfernt das Dewar-Gefäß und läßt auf Raumtemperatur auftauen. Ab etwa -20° C hellt sich die orangegelbe Lösung unter geringfügiger Erwärmung auf. Man läßt über Nacht stehen, zieht dann THF und überschüssiges Methanol im Wasserstrahlvakuum ab und überführt die hellgelbe, ölige Flüssigkeit mit Pipette und Pelous-Ball unter Stickstoff in eine Destillationsapparatur. Während der Hochvakuumdestillation geht zunächst bei etwa 50° C/ $7 \cdot 10^{-3}$ Torr wenig farblose Flüssigkeit über, die sich bald gelb färbt. Bei 89° C/ $5 \cdot 10^{-3}$ Torr wird die Destillationsapparatur von einer intensiv blauen Fluoreszenz erfüllt, wobei unter konstantem Sieden 12 g einer blau fluoreszierenden Substanz übergehen. Ausbeute an Verbindung XIX: 73 % d.Th. Als Rückstand hinterbleibt wenig bräunliches Öl.

a. Analyse von XIX:

$C_{14}H_{24}BNO$ (233.17)

Einwaage: 6.974 mg 18.333 mg CO_2 6.480 mg H_2O

gef. C: 71.74 % H: 10.40 %

ber. C: 72.13 % H: 10.37%

Einwaage: 5.521 mg $v = 0.294 \text{ cm}^3 N_2$ $p = 734 \text{ Torr}$ $t = 26.0^{\circ}C$

gef. N: 5.87 %

ber. N: 6.00 %

b. Molekulargewichtsbestimmung von XIX:

Kryoskopisch in Benzol unter Stickstoff als Schutzgas.

Einwaage: 0.3045 g 25 ml Benzol $\Delta t = 0.322$

$d_{20}^{\text{Benzol}} = 0.8786$ $E_{\text{Benzol}} = 5.484$

(mit analysenreinem o-Toluyl-tetrachlorphthalimid vom

MG. 375.0 bestimmt.)

$$MG = \frac{5.484 \cdot 0.3045 \cdot 1000}{25.0 \cdot 0.8786 \cdot 0.322} = 236.1 \quad (\text{ber. } 233.17)$$

2. Oxydativer Abbau von XIX mit $H_2O_2/NaOH$ in Äther²⁸⁾:

7.0 g (= 30 mmol) XIX werden in einem Zweihalskolben (250 ml), ausgerüstet mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Magnetrührer, in 30 ml Äther gelöst und mit 15 ml 3n-NaOH versetzt. Unter kräftigem Rühren tropft man anfangs vorsichtig, nach Abklingen der heftigen Reaktion schneller, etwa 15 ml 30 %iges Hydroperoxid zu. Zweistündiges Erhitzen zum Rückfluß vollendet die Reaktion und zerstört zugleich das überschüssige Perohydrol.

Nach Abkühlen der gelblichen Oxydationsmischung wird die wäßrige Phase abgetrennt und nochmals mit Äther extrahiert. Den vereinigten Auszügen werden mit verdünnter Salzsäure die basischen Bestandteile entzogen. Nach Waschen mit wenig Wasser wird der neutrale Auszug über Na_2SO_4 getrocknet. Durch Versetzen der salzsauren Phase mit Natronlauge werden die Basen wieder freigesetzt, in Äther aufgenommen und über Na_2SO_4 getrocknet (basischer Auszug).

Nach Entfernen des Äthers über eine Kolonne erhält man bei der Destillation des neutralen Auszugs drei Fraktionen: Die zwischen 60 und 85° C übergehende enthält Methanol und Äthanol, die gaschromatographisch (2 m Emulphor O 1.5 % auf Chromosorb G, 110° C) durch Vergleich mit authentischen Präparaten nachgewiesen werden.

Zwischen 101 und 105° C destillieren 1.8 g Diäthylketon (= 70 %) über, das durch Vergleich seines IR-Spektrums mit

dem eines authentischen Präparates identifiziert werden konnte. Das zweimal aus Methanol umkristallisierte analysen reine Diäthylketon-DNP besitzt einen Fp. von 155°C (Literatur 156°C). Der Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat zeigt keine Depression.

Aus dem braunem Destillationsrückstand kann man durch Anlegen eines Wasserstrahlvakuums noch 0.6 g (= 18 %) Nitrobenzol gewinnen, das durch Oxydation von Anilin unter den angegebenen Reaktionsbedingungen entstanden ist.

Aus dem basischen Auszug lassen sich durch gleiche Aufarbeitung 2 g Anilin (71.5 %) gewinnen, das ebenfalls durch Spektrenvergleich bewiesen werden konnte.

3. Umsetzung von Phenylisocyanid mit Tri-n-butylboran und Methanol bei -78°C .

Im Gegensatz zum ersten Versuch wird hier als Lösungsmittel kein Äther, sondern gleich Methanol verwendet:

Eine Mischung aus 10 ml (= 7.9 g $\hat{=}$ 43.4 mMol) Tri-n-butylboran und 20 ml Methanol werden auf -78°C abgekühlt und dazu unter kräftigem Rühren 4.5 g ($\hat{=}$ 43.4 mMol) Phenylisocyanid in 20 ml Methanol getropft. Es kristallisiert bald ein gelblich-weißer Niederschlag aus; gegen Ende der Reaktion erstarrt der ganze Kolbeninhalt. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um das 1:1-Addukt; denn eine kleine Probe zerfließt an der Luft unter Freiwerden des am widerlichen Geruch wahrnehmbaren Phenylisocyanids.

Dann läßt man den Kolbeninhalt auftauen. Ab etwa -50°C liegt eine homogene, gelbliche Lösung vor.

Nach Abziehen des Methanols und Abtrennen von geringem Vorlauf bei der Hochvakuumdestillation geht die Hauptmenge konstant siedend bei $121^{\circ}\text{C}/7 \cdot 10^{-3}$ Torr als bläulich fluoreszierende, viskose Flüssigkeit über.

Ausbeute an Verbindung XXI: 9.8 g, d.s. 71 %.

Wenig bräunliche Teerprodukte bleiben zurück.

a) Analyse von XXI:

$C_{20}H_{36}NBO$ (317.33)

Einwaage: 6.719 mg · 18.705 mg CO_2 7.021 mg H_2O

gef. C: 75.97 % H: 11.69 %

ber. C: 75.75 % H: 11.45 %

Einwaage: 5.594 mg $v = 0.230 \text{ cm}^3 N_2$ $p = 735 \text{ Torr}$ $t = 24^\circ C$

gef. N: 4.57 %

ber. N: 4.42 %

b) Molekulargewichtsbestimmung von XXI:

Kryoskopisch in Benzol unter Stickstoffatmosphäre.

Einwaage: 0.3291 g 25 ml Benzol $t = 0.250$

$d_{Benzol}^{20} = 0.8786$ $E_{Benzol} = 5.484$

$$MG = \frac{5.484 \cdot 0.3291 \cdot 1000}{25 \cdot 0.8786 \cdot 0.250} = 328.6 \quad (\text{ber. } 317.3)$$

4. Umsetzung von Phenylisonitril mit Trimethylboran und Methanol bei $-78^\circ C$.

Apparatur: Zweihalskolben (250 ml) mit abgeflachtem Boden, Magnetrührer, passendes Dewargefäß; langes Einleitungsrohr für Trimethylboran, Tropftrichter mit Druckausgleich; als Schutzgas strömender, nachgereinigter Stickstoff.

Man bereitet zunächst aus CH_3MgBr und BF_3 -Ätherat in Di-n-butyläther einen Überschuß an Trimethylboran (Kp. $-21^\circ C$) und kondensiert ihn in einem auf $-80^\circ C$ gehaltenen Vorratsgefäß⁶⁴⁾. Über einen Kunststoffschlauch läßt man daraus durch vorsichtiges Herausnehmen aus dem Kühlgefäß in langsamen Strome Trimethylboran in den Reaktionskolben einkondensieren, bis eine vorher berechnete Markierung erreicht ist ($d_{B(CH_3)_2}^{100^\circ} = 0.62$).

Zu 9 ml Trimethylboran (= 5.6 g $\hat{=}$ 100 mMol) fügt man langsam 25 ml Äther als Lösungsmittel und tropft anschließend 10.3 g ($\hat{=}$ 100 mMol) Phenylisonitril in 25 ml Äther zu.

Die dabei allmählich auskristallisierende farblose Verbindung ist wahrscheinlich 1:1-Addukt.

Nach Zugabe der fünffachen Menge (= 16 g) Methanol läßt man die grünlich-gelbe Reaktionslösung auftauen. Bei etwa -20°C tritt an der Oberfläche der Lösung unter gelindem Aufsieden ein Farbumschlag nach hellgelb ein, der als scharfe Trennschicht durch die Reaktionslösung nach unten wandert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen Methanols bleibt eine hellgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit zurück, die im Hochvakuum fraktioniert wird. Nach wenig Vorlauf zwischen 40 bis 60°C / $8 \cdot 10^{-2}$ Torr geht bei 66°C / $5 \cdot 10^{-3}$ Torr eine farblose, konstant siedende, nicht fluoreszierende Flüssigkeit über.

Ausbeute an Verbindung XX: 15.6 g, d.s. 82 %

Analyse von XX:

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NBO}$ (191.08)

Einwaage: 4.835 mg 12.310 mg CO_2 4.250 mg H_2O

gef. C: 69.48 % H: 9.83 %

ber. C: 69.14 % H: 9.50 %

Einwaage: 2.816 mg $v = 0.188 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$ $p = 742 \text{ Torr}$ $t = 24.0^{\circ}\text{C}$

gef. N: 7.49 %

ber. N: 7.34 %

5. Darstellung von XIX und XXI bei Raumtemperatur.

XIX läßt sich auch einfacher durch eine Dreikomponentenreaktion bei Raumtemperatur darstellen:

Zu 25 ml (= 17.25 g $\hat{=}$ 176 mMol) Triäthylboran in 80 ml Methanol (beim Vermischen schwache Erwärmung) läßt man 18.33 g ($\hat{=}$ 176 mMol) Phenylisonitril zutropfen. Bei schnellerem Zutropfen steigt die Reaktionstemperatur auf 50 - 60°C . Über Nacht hellt sich die anfangs grüne Lösung auf.

Nach Abziehen des Methanols gehen bei der anschließenden Hochvakuumdestillation als Vorlauf etwa 3 g einer farblosen, Schlieren bildenden Substanz über. Zwischen 88 und 89°C

$5 \cdot 10^{-3}$ Torr folgt dann das Hauptprodukt XIX.

Ausbeute: 28 g, d.s. 70 % d.Th.

In gleicher Weise wurde auch XXI dargestellt:

Zu 10 ml (= $7.9 \hat{=} 43.4$ mMol) Tri-n-butylboran in 30 ml Methanol tropft man 4.5 g ($\hat{=} 43.4$ mMol) Phenylisonitril zu.

Ausbeute an XXI nach der üblichen Aufarbeitung: 9.6 g (70,5 %)

Die Identität dieser Verbindungen mit den bei tiefer Temperatur hergestellten konnte durch Vergleich der IR-Spektren sichergestellt werden.

6. Darstellung von XXII:

Zu 20 ml (= 13.8 g $\hat{=} 140.8$ mMol) Triäthylboran in 20 ml THF gibt man 37 g Glykolsäure-n-butylester (doppelte Menge!). Dazu tropft man wegen der anfangs stark exothermen Reaktion sehr langsam 14.5 g (= 140.8 mMol) Phenylisonitril in 20 ml THF zu. Man läßt die hellgelbe Reaktionslösung über Nacht stehen.

Die Hochvakuumdestillation liefert nach wenig Vorlauf eine bei 107° C/ 10^{-4} Torr übergehende, bläulich fluoreszierende Flüssigkeit in einer Ausbeute von 22 g (58.5 %)

Ein orangefarbener, zäher Rückstand bleibt übrig.

Analyse von XXII:

$C_{19}H_{32}NBO_3$ (333.28)

Einwaage: 3.718 mg 9.359 mg CO_2 3.292 mg H_2O

gef. C: 68.70 % H: 9.90 %

ber. C: 68.47 % H: 9.68 %

Einwaage: 4.511 mg $v = 0.185 \text{ cm}^3 N_2$ $p = 730 \text{ Torr}$ $t = 26.0^{\circ} \text{ C}$

gef. N: 4.49 %

ber. N: 4.20 %

C. Reaktionen der α -N-Phenylimino-alkylborane mit Thiophenol

1. Umsetzung von Phenylisonitril mit Triäthylboran und Thiophenol bei -78° C.

Man stellt zunächst aus 10 ml (= 6.9 g $\hat{=}$ 70.4 mMol) Triäthylboran in 25 ml THF und 7.25 g ($\hat{=}$ 70.4 mMol) Phenylisonitril in 15 ml THF das 1:1-Addukt bei -78° C her. Dazu tropft man langsam einen großen Überschuß an Thiophenol (50 ml) und als Lösungsmittel nochmals 40 ml THF, da das Thiophenol bei tiefer Temperatur leicht auskristallisiert. Während des Auftauens beobachtet man bei etwa -28° C eine intensive Rotfärbung der ursprünglich gelben Reaktionslösung. Ab etwa -24° C verblaßt die rote Farbe wieder.

Die übliche Aufarbeitung und Hochvakuumdestillation der gelben Lösung liefert eine bei $125-130^{\circ}$ C/ $5 \cdot 10^{-4}$ Torr übergehende, sehr viskose und leicht gelbliche Flüssigkeit, die beim Abkühlen auf -20° C langsam auskristallisiert, sich jedoch bei Raumtemperatur allmählich wieder verflüssigt. Ausbeute an Verbindung XXIV: 15.7 g, d.s. 72 %.

Analyse von XXIV:

$C_{19}H_{26}NBS$ (311.3)

Einwaage: 4.955 mg 13.323 mg CO_2 3.727 mg H_2O

gef. C: 73.38 % H: 8.41 %

ber. C: 73.15 % H: 8.41 %

Einwaage: 2.920 mg v = 0.198 cm^3 N_2 p = 737 Torr T = 25.0° C

gef. N: 4.60 %

ber. N: 4.51 %

Molekulargewichtsbestimmung von XXIV

Kryoskopisch in Benzol unter Stickstoff.

Einwaage: 0.3655 g 25 ml Benzol t = 0.285

$d_{Benzol}^{20} = 0.8786$ $E_{Benzol} = 5.484$

MG = $\frac{5.484 \cdot 0.3655 \cdot 1000}{25 \cdot 0.8786 \cdot 0.285} = 320.2$ (ber. 311.3)

Oxydativer Abbau von XXIV mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ in Äther.

Ausführung wie unter B2) beschrieben.

7.0 g ($\hat{=}$ 22.6 mMol) α -Anilinoalkyl-thioboran (XXIV) in 25 ml Äther mit 12 ml 3-n-NaOH versetzen. Dazu 12 ml Perhydrol tropfen.

Die Aufarbeitung ergibt 1.8 g Anilin (86 %),
1.3 g Diäthylketon (67 %),
1.2 g Diphenyldisulfid (50 %)

Der Nachweis dieser Substanzen erfolgte wie unter B2) angegeben.

Äthanol wurde gaschromatographisch nachgewiesen.

2. Umsetzung von Phenylisonitril mit Trimethylboran und Thiophenol bei -78°C .

Gleiche Apparatur und Ausführung wie unter B4) beschrieben.

Angewandte Mengen: 15.75 ml (= 9.8 g $\hat{=}$ 175 mMol) Trimethyl-
boran

18 g ($\hat{=}$ 175 mMol) Phenylisonitril

70 ml Äther

70 ml Thiophenol in 50 ml Äther.

Hochvakuumdestillation: Wenig Vor- und Nachlauf.

Bei $108-109^\circ\text{C}/3 \cdot 10^{-4}$ Torr gehen 38.5 g XXIII als schwach gelbliche Flüssigkeit über.

Ausbeute: 82 %.

Analyse von XXIII:

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{NBS}$ (269.22)

Einwaage: 7.476 mg 19.641 mg CO_2 5.191 mg H_2O

gef. C: 71.70 % H: 7.77 %

ber. C: 71.38 % H: 7.49 %

Einwaage: 8.318 mg $v = 0.382\text{ cm}^3\text{ N}_2$ $p = 742\text{ Torr}$ $t = 24.0^\circ\text{C}$

gef. N: 5.15 %

ber. N: 5.20 %

3. Thermische Umlagerung von XXIII:

Etwa 35 g der Verbindung XXIII werden unter Stickstoff eine Stunde lang auf 200-220° C erhitzt. Nach dem Abkühlen kristallisiert der zähe Kolbeninhalt durch Anreiben mit wenig Äther durch. Das luftempfindliche Thioaminoboran (XXVII) wird unter Stickstoff aus wenig Petroläther bei -20° C umkristallisiert. Fp. 86° C.

Ausbeute: etwa 97 %.

Analyse von XXVII:

C₁₆H₂₀NBS (269.22)

Einwaage: 7.422 mg 19.358 mg CO₂ 4.876 mg H₂O

gef. C: 71.18 % H: 7.30 %

ber. C: 71.38 % H: 7.49 %

Einwaage: 8.754 mg v = 0.402 cm³N₂ p = 743 Torr t = 24.0°C

gef. N: 5.16 %

ber. N: 5.20 %

Oxydativer Abbau von XXVII mit H₂O₂/NaOH in Äther.

Ausführung wie unter B2) beschrieben.

7.0 g (± 26 mMol) Thioaminoboran werden in 26 ml Äther und 13 ml 3n-Na OH mit 13 ml Perhydrol versetzt.

Die Aufarbeitung liefert 1.58 g t-Butanol (83 %),

2.07 g Anilin (74 %),

1.5 g Diphenyldisulfid (51 %).

Alle Abbauprodukte wurden durch Vergleich der IR-Spektren mit denen authentischer Präparate bewiesen.

D. Reaktionen der α-N-Phenylimino-alkylborane mit Aminen.

1. Umsetzung von Phenylisocyanid mit Triäthylboran und Anilin bei -78° C.

Gleiche Ausführung des Versuchs wie unter B1) beschrieben.

1:1-Addukt aus 20 ml (= 13.8 g = 140.8 mMol) Triäthylboran

und 14.5 g ($\hat{=}$ 140.8 mMol) Phenylisonitril in insgesamt 60 ml THF darstellen und 40 ml Anilin zugeben.

Durch Hochvakuumdestillation erhält man neben wenig Vorlauf ein bei 139-141° C/10⁻³ Torr übergehendes, sehr viskoses, blau fluoreszierendes Öl, das einen schwankenden Siedebereich hat und in der Vorlage Schlieren bildet. Ausbeute an XXIX: 32.6 g (79 %).

Gegen Ende der Destillation gehen gelbliche Verunreinigungen mit über.

XXIX wurde auch nach B5) bei Raumtemperatur hergestellt. Gleiche Ausgangsmengen; Ausbeute: 77 %.

Analyse von XXIX:

C₁₉H₂₇N₂B (294.24)

Einwaage: 7.990 mg 22.683 mg CO₂ 6.663 mg H₂O

gef. C: 77.47 % H: 9.33 %

ber. C: 77.56 % H: 9.25 %

Einwaage: 4.302 mg v = 0.372 cm³N₂ p = 739 Torr t = 25.0°C

gef. N: 9.63 %

ber. N: 9.52 %

Oxydativer Abbau von XXIX mit H₂O₂/NaOH in THF:

Ausführung wie unter B2) beschrieben.

7 g XXIX ($\hat{=}$ 24 mMol) werden in 24 ml THF und 12 ml 3n-NaOH mit 12 ml Perhydrol versetzt.

Die Aufarbeitung ergibt 3.3 g Anilin (74 %),

1.1 g Diäthylketon (53.4 %),

DNP-Derivat: Fp. 155° C (Lit. 156°C).

Nachweis wie unter B2) beschrieben.

2. Umsetzung von Phenylisonitril mit Tri-n-butylboran und Anilin bei Raumtemperatur.

Zu 20 ml (= 15.8 g $\hat{=}$ 86.8 mMol) Tri-n-butylboran in 90 ml frisch destilliertem Anilin läßt man 9 g ($\hat{=}$ 86.8 mMol)

Phenylisonitril tropfen. Danach erhitzt man noch 2 Std. auf 50-60° C.

Die Destillation im Hochvakuum liefert als Hauptprodukt ein im wesentlichen bei 160-162° C/2·10⁻³ Torr überggehendes, sehr viskoses, bläulich fluoreszierendes Öl, das in der Vorlage Schlieren bildet. Es konnte selbst durch Abkühlen auf etwa -30° C nicht zur Kristallisation gebracht werden. Ausbeute an XXX: 24.6 g (75 %).

Analyse von XXX:

C₂₅H₃₉N₂B (378.4)

Einwaage: 7.423 mg 21.648 mg CO₂ 6.813 mg H₂O
gef. C: 79.59 % H: 10.27 %
ber. C: 79.33 % H: 10.40 %

Einwaage: 6.796 mg v = 0.477 cm³N₂ p = 733 Torr t = 26.0°C
gef. N: 7.72 %
ber. N: 7.43 %

Molekulargewichtsbestimmung von XXX:

Kryoskopisch in Benzol unter Stickstoff.

Einwaage: 0.3284 g 25 ml Benzol t = 0.217
d_{Benzol}²⁰ = 0.8786 E_{Benzol} = 5.484

$$MG = \frac{5.484 \cdot 0.3284 \cdot 1000}{25 \cdot 0.8786 \cdot 0.217} = 377.9 \quad (\text{ber. } 378.4)$$

3. Umsetzung von Phenylisonitril mit Trimethylboran und Anilin bei -78° C.

Gleiche Apparatur und Ausführung wie unter R4) beschrieben.

Angewandte Mengen: 10 ml Trimethylboran (= 6.25 g $\hat{=}$ 111.5 mMol),
11.5 g Phenylisonitril (= 111.5 mMol),
40 ml Äther,
50 g frisch destilliertes Anilin in 20 ml Äther.

Nach Abdestillieren des Äthers und des überschüssigen Anilins

kristallisiert der Kolbeninhalt durch. Die gelb verunreinigten Kristalle werden aus Petroläther bei etwa -20°C umkristallisiert. Man erhält schneeweiße, luftempfindliche Kristalle vom Fp. 66°C .

Ausbeute an XXVIII: 24 g (85 %).

Analyse von XXVIII:

$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{B}$ (252.17)

Einwaage: 3.602 mg 10.033 mg CO_2 2.680 mg H_2O
gef. C: 76.04 % H: 8.32 %
ber. C: 76.19 % H: 8.37 %

Einwaage: 5.920 mg $v = 0.5889\text{ cm}^3\text{N}_2$ $p = 739\text{ Torr}$ $t = 25.0^{\circ}\text{C}$
gef. N: 11.08 %
ber. N: 11.12 %

4. Umsetzung von Phenylisonitril mit Triäthylboran und Diäthylamin bei Raumtemperatur.

Zu 20 ml Triäthylboran ($= 13.8\text{ g} \hat{=} 140.8\text{ mmol}$) in 40 g Diäthylamin ($\hat{=} 560\text{ mmol}$) tropft man langsam 14.5 g Phenylisonitril ($\hat{=} 140.8\text{ mmol}$). Unter schwacher Erwärmung färbt sich die Lösung gelb.

Während der Hochvakuumdestillation geht nach geringem Vorlauf bei $115^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{ Torr}$ eine intensiv blau fluoreszierende, viskose Flüssigkeit über.

Ausbeute an XXXI: 25 g (65 %).

Analyse von XXXI:

$\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{B}$ (274.26)

Einwaage: 6.416 mg 17.547 mg CO_2 6.502 mg H_2O
gef. C: 74.64 % H: 11.34 %
ber. C: 74.45 % H: 11.42 %

Einwaage: 3.417 mg $v = 0.316\text{ cm}^3\text{N}_2$ $p = 740\text{ Torr}$ $t = 25.0^{\circ}\text{C}$
gef. N: 10.31 %
ber. N: 10.21 %

E. Reaktion des α -N-Phenyliminoalkylborans mit Phenol,
Wasser und Chlorwasserstoff.

1. Umsetzung mit Phenol.

Zu 20 ml Triäthylboran (= 13.8 g $\hat{=}$ 140.8 mMol) in 10 ml THF gibt man langsam die dreifache Menge Phenol, in 20 ml THF gelöst. Es tritt keinerlei Reaktion ein (im Gegensatz zu Thiophenol, wo wahrscheinlich wegen der größeren Säurestärke sofort Äthanentwicklung einsetzt). Man tropft langsam 14.5 g Phenylisonitril ($\hat{=}$ 140.8 mMol) zu, wodurch sich die Lösung auf etwa 50° C erwärmt. THF, Phenol und abgespaltenes Anilin werden bei maximal 60° C und 0.6 Torr abgezogen.

Die Destillation liefert nach wenig Vorlauf eine bei 105° C / 10⁻⁴ Torr übergehende, farblose, nicht fluoreszierende Flüssigkeit.

Ausbeute an XXXII: 36.5 g, d.s. 88 %.

Analyse von XXXII:

C₁₉H₂₅BO₂ (296.22)

Einwaage: 4.226 mg 11.917 mg CO₂ 3.345 mg H₂O

gef. C: 76.95 % H: 8.85 %

ber. C: 77.04 % H: 8.51 %

Oxydativer Abbau von XXXII mit H₂O₂ in THF.

Der Abbau wird in neutralem Medium durchgeführt, um eventuell auftretende Spuren an Diäthylketon nicht durch H₂O₂/Lauge zu zerstören.

14.8 g ($\hat{=}$ 50 mMol) XXXII werden in 50 ml THF mit 25 ml Perhydrol vorsichtig versetzt. Nach Abklingen der heftigen Reaktion erhitzt man noch 1 Std. zum Rückfluß.

Bei der anschließenden Aufarbeitung muß darauf geachtet werden, daß in der ätherischen Phase kein saures Phenol zugegen ist, da sonst die Wasserabspaltung aus dem erwarteten Triäthylcarbinol beim Destillieren katalysiert wird.

Deshalb trennt man das Phenol durch Behandeln mit Lauge ab. Die Aufarbeitung der ätherischen Phase liefert ein nach Campher riechendes Öl, das bei 140-142° C überdestilliert. Es stimmt sowohl in den physikalischen Daten als auch im IR-Spektrum mit Triäthylcarbinol als Vergleichspräparat überein. Ausbeute: 5.3 g (91 %).

Aus der wäßrigen Phase werden 4.9 g Phenol (52 %) isoliert und IR-spektroskopisch charakterisiert.

2. Darstellung des Alkylboroxols XXXIII.

Zu 20 ml Triäthylboran (= 13.8 g $\hat{=}$ 140.8 mMol) in 20 ml THF und 8.5 g Wasser (dreifache Menge) tropft man langsam 14.5 g Phenylisonitril (= 140.8 mMol), in 20 ml THF gelöst.

Nach heftiger Reaktion ist die Lösung hellgelb gefärbt. Man saugt das sich abscheidende Wasser mit einer Pipette ab und trocknet die Lösung über Na₂SO₄. Beim Abdestillieren des THF bei etwa 70-80° C tritt starkes Schäumen auf. Der in der Hitze milchig-trübe Rückstand trennt sich beim Abkühlen in zwei Schichten, von denen die obere mit einer Pipette abgehoben und im Hochvakuum destilliert wird. Bei 99-100° C/5·10⁻⁴ Torr geht das Triäthylcarbinyboroxol XXXIII als farblose, klare Flüssigkeit über.

Ausbeute: 13.1 g, d.s. 74 %.

Die untere Schicht destilliert bei 70° C/14 Torr über und kann als Anilin identifiziert werden.

Ausbeute: 11.5 g (88.5 %).

Analyse von XXXIII:

C₂₁H₄₅B₃O₃ (378.03)

Einwaage: 4.169 mg 10.159 mg CO₂ 4.470 mg H₂O

gef. C: 66.50 % H: 12.00 %

ber. C: 66.75 % H: 11.98 %

Oxydativer Abbau von XXXIII mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ in THF.

Zu 5 g (= 14 mMol) XXXIII in 20 ml THF und 10 ml 3n-NaOH tropft man langsam 8 ml Perhydrol.

Die übliche Aufarbeitung liefert Triäthylcarbinol in einer Ausbeute von 95 %.

3. Reaktion mit Chlorwasserstoff in THF.

Man stellt aus 10ml (= 6.9 g $\hat{=}$ 70.4 mMol) Triäthylboran und 7.25 g ($\hat{=}$ 70.4 mMol) Phenylisonitril bei -78°C in 30 ml THF das 1:1-Addukt her. Dann läßt man langsam eine mit Chlorwasserstoffgas gesättigte ätherische Lösung zutropfen, so daß HCl im 5- bis 6-fachen Überschuß zugegen ist.

Es fällt zunächst nur wenig farbloses Kristallisat aus, das beim Auftauen der Lösung allmählich zunimmt. Nach etwa einer Woche trennt man das entstandene Anilinhydrochlorid ab und destilliert die gelbliche Lösung. Bei $73-75^\circ\text{C}/5\cdot 10^{-2}$ geht eine gelbliche Flüssigkeit über. Etwa 3 g Teerprodukte bleiben zurück.

Nach der zweiten Destillation erhält man eine wasserklare, leicht bewegliche, bei $65^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr konstant siedende Flüssigkeit (XXXVI) in einer Ausbeute von 5.9 g, d.s. 35 %.

Analyse von XXXVI:

$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{BCl}_2\text{O}$ (237.02)

Einwaage: 5.422 mg 11.040 mg CO_2 4.695 mg H_2O

gef. C: 55.57 % H: 9.69 %

ber. C: 55.79 % H: 9.72 %

F. Umsetzung von XIX mit Chlorwasserstoff.

Apparatur: 2-Halskolben (250 ml) mit abgeflachtem Boden, Magnetrührer, Gaseinleitungsrohr bis fast auf den Kolbenboden reichend; als Schutzgas strömender, nachgereinigter Stickstoff.

11.7 g ($\hat{=}$ 50 mMol) XIX werden in 30 ml abs. Benzol gelöst und auf 80° C erhitzt. Dann leitet man trockenes HCl-Gas in langsamem Strom durch die Lösung. Nach kurzer Zeit fällt Anilinhydrochlorid als körniger, farbloser Niederschlag aus. Die Reaktion wird 1 1/2 Std. fortgesetzt. Nach dem Abkühlen trennt man den Niederschlag unter Stickstoff über eine Fritte von der farblosen, benzolischen Lösung ab. Das weiße Kristallisat wird mit wenig Äther gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 5.9 g, d.s. 92 %.

Die Identität mit Anilinhydrochlorid wurde spektroskopisch bewiesen.

Aus der verbliebenen Lösung wird Benzol über eine Kolonne abdestilliert.

Die Destillation des Rückstandes liefert eine bei 58-59° C/15 Torr übergelende, farblose, leicht getrübbte Flüssigkeit. Bei nochmaliger Destillation erhält man eine klare, konstant bei 55° C/14 Torr siedende Flüssigkeit, die mit Luftfeuchtigkeit sofort unter HCl-Bildung reagiert.

Ausbeute an XXXVII: 6.3 g (71.5 %)

Der Rückstand besteht aus etwa 1.5 g trüber (wahrscheinlich anoxydierter) Substanz.

Analyse Von XXXVII:

$C_8H_{18}BClO$ (176.49)

Einwaage: 4.500 mg 9.104 mg CO_2 4.083 mg H_2O

gef. C: 55.21 % H: 10.16 %

ber. C: 54.42 % H: 10.28 %

Der zu hohe Kohlenstoffwert ist auf den leichten Austausch des Chlors gegen die nur halb so schwere OH-Gruppe beim Einwiegen der Substanz zurückzuführen, wodurch der Gehalt an C und H relativ zunimmt.

Oxydativer Abbau von XXXVII mit H_2O_2 in Äther.

Zu 4.4 g XXXVII ($\hat{=}$ 25 mMol) in 25 ml Äther tropft man langsam 13 ml Perhydrol (30 %ig) und erhitzt noch etwa 1 Std. unter Rückfluß.

Die Aufarbeitung liefert Triäthylcarbinol in einer Ausbeute von 2.65 g, d.s. 91 %. Die Identifizierung erfolgte wieder durch Spektrenvergleich mit einem authentischen Präparat. Methanol wurde gaschromatographisch (2 m Emulphor O 1.5 % auf Chromosorb G) nachgewiesen.

G. Darstellung des Heterocyclus XXXVIII.

1. Durchführung der Umsetzung.

Zum 1:1-Addukt aus 10 ml Triäthylboran (= 6.9 g $\hat{=}$ 70.4 mMol) und 7.25 Phenylisonitril ($\hat{=}$ 70.4 mMol) in 30 ml abs. THF tropft man 13 g Eisessig. Dieser wurde vorher im Vakuum-exsikkator über P_2O_5 einige Tage getrocknet und anschließend destilliert. Beim Auftauen beobachtet man eine geringfügige Erwärmung. THF und nicht umgesetzte Essigsäure werden im Wasserstrahlvakuum bei 30-40° C abgezogen. Auf Zugabe von Petroläther zum gelben, dickflüssigen Rückstand fällt Acetanilid als leicht verunreinigter Niederschlag aus. Nach Waschen mit Petroläther und Trocknen im Vakuum erhält man 2.6 g, d.s. 27.3 %. Das IR-Spektrum stimmt mit dem eines Vergleichspräparates überein.

Der flüssigen Phase wird der Petroläther i.V. entzogen. Bei der anschließenden Hochvakuumdestillation geht die Hauptfraktion bei 112-115° C/ 10^{-4} Torr als farblose, hoch-

viskose Flüssigkeit über, die bald auszukristallisieren beginnt.

Ausbeute an XXXVIII: 11,5 g (53 %).

Für die Analyse wird ein kleiner Teil aus wenig Petroläther durch langsames Abkühlen auf etwa -20°C umkristallisiert. Man erhält große, farblose, luftbeständige Kristalle vom Fp. $81.5-82^{\circ}\text{C}$.

2. Strukturermittlungen.

Analyse von XXXVIII:

$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{NBO}_3$ (303.21)

Einwaage: 3.914 mg 9.693 mg CO_2 3.051 mg H_2O

gef. C: 67.59 % H: 8.72 %

ber. C: 67.45 % H: 8.65 %

Einwaage: 6.662 mg $v = 0.275\text{ cm}^3\text{N}_2$ $p = 745\text{ Torr}$ $t = 27.0^{\circ}\text{C}$

gef. N: 4.62 %

ber. N: 4.62 %

Molekulargewichtsbestimmung von XXXVIII:

Thermoelektrisch in Benzol.

MG: gef. 309.2 ber. 303.2

Oxydativer Abbau von XXXVIII mit H_2O_2 in THF.

Der Abbau wird in neutralem Medium durchgeführt, da das erwartete Acetanilid mit Alkali hydrolysiert.

Zu 5 g Heterocyclus ($\hat{=}$ 16.5 mMol) in 20 ml THF läßt man 10 ml Perhydrol tropfen. Unter gelinder Erwärmung färbt sich die Lösung gelb. Man rührt noch etwa 1 Std. ohne zu erhitzen.

Nach der üblichen Abtrennung der sauren Bestandteile erhält man durch Aufarbeitung der ätherischen Lösung

0.95 g Diäthylketon (67 %)

1.63 g Acetanilid (73 %)

und wenig Äthanol, das sich gaschromatographisch nachweisen läßt.

Die wäßrige Phase liefert 0.37 g Essigsäure (37 %).

Die Abbauprodukte wurden durch ihre IR-Spektren charakterisiert.

3. Eigenschaften des Ringsystems.

Beim Versuch, den Heterocyclus aus Methanol umzukristallisieren, zersetzt sich die Substanz unter Bildung einer bräunlichen, klebrigen Masse, die nach Essigsäure riecht. Es ließ sich kein einheitliches Produkt mehr isolieren. Beim Erhitzen von 0.3 g XXXVIII mit 5 g Essigsäure zum Sieden tritt im Verlauf von etwa 30 Min. keine Reaktion ein. Die Substanz konnte praktisch quantitativ zurückgewonnen werden.

Beim Versuch, den Acetatrest gegen die Cyangruppe auszutauschen, wurden 0.5 g Heterocyclus mit 0.25 g KCN (2.5-fache Menge) in 10 ml THF 1 Std. lang auf 50-60° C erhitzt. Auch dabei erwies sich die Verbindung als widerstandsfähig. Sie wurde bei der Aufarbeitung quantitativ zurückerhalten.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1) H.Jäger und G.Hesse, Chem.Ber. 95, 345 (1962)
- 2) A.Haag, Diplomarbeit, Erlangen-Nürnberg 1962
- 3) A.Haag, Dissertation, Erlangen-Nürnberg 1965
- 4) G.Wittig und M.Schlosser, Angew.Chem. 72, 324 (1960)
A.J.Speziale, G.Marco und K.W. Ratts, J.Amer.Chem.Soc. 82, 1260 (1960)
- 5) G.Hesse und H.Witte, Angew.Chem. 75, 791 (1963)
- 6) G.Hesse und H.Witte, Liebigs Ann.Chem. 687, 1 (1965)
- 7) H.Witte, Tetrahedron Letters 1965, 1127
- 8) J.Casanova jr., H.R.Kiefer, D.Kuwada und A.H.Boulton, Tetrahedron Letters 1965, 703
- 9) J.Casanova jr. und R.E.Schuster, ibid. 1964, 405
- 10) S.Bresadola, G.Carraro und A.Turco, ibid. 1964, 3185
- 11) J.Tanaka und J.C.Carter, ibid. 1965, 329
- 12) G.Hesse, H.Witte und G.Bittner, Liebigs Ann.Chem. 687, 9 (1965)
- 13) I.Ugi und R.Meyr, Chem.Ber. 93, 239 (1960)
- 14) G.Hesse, H.Witte und P.Mischke, Angew.Chem. 77, 380 (1965)
- 15) P.Mischke, unveröffentl.Versuche
- 16) W.Reppe und A.Magin, Deutsches Patent Nr.1076130 (25.2.1960)
C.A. 1961, 10386 i
- 17) M.E.D.Hillman, J.Amer.Chem.Soc. 84, 4715 (1962)
- 18) H.C.Brown und M.W.Rathke, ibid. 89, 2738 (1967)
- 19) H.C.Brown und M.W.Rathke, ibid. 89, 2737 (1967)
- 20) M.W.Rathke und H.C.Brown, ibid. 89, 2740 (1967)
- 21) M.E.D.Hillman, ibid. 85, 1628 (1963)
- 22) G.Hesse, H.Witte und H.Haußleiter, Angew.Chem. 78, 748 (1966)
- 23) G.Hesse, H.Witte und W.Gulden, Tetrahedron Letters 1966, 2707
- 24) R.Huisgen, Angew.Chem. 75, 604, 742 (1963)
- 25) H.Witte, P.Mischke und G.Hesse, Z.Naturforsch. 22b, 667 (1967)
- 26) J.Hoard et al., Acta Cryst. 3, 130 (1950)
- 27) H.A.Staab, "Einführung in die theoretische organische Chemie", Weinheim/Bergstr. 1962, S.60, 63
W.Gordy und W.J.Orville-Thomas, J.chem.Physics 24, 439 (1956)

- 28) H.C.Brown und Subba Rao, J.Amer.Chem.Soc. 78, 5694 (1956)
- 29) L.J.Bellamy, "Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", Darmstadt 1966, S.195,199,141,19,209
- 30) L.J.Bellamy et al., J.Org.Chem. 1958, 2412
- 31) J.A.Blau et al., ibid. 1960, 380
- 32) S.J.Brois, Tetrahedron Letters 1964, 345
- 33) H.Suhr, "Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organ.Chemie", Berlin/Heidelberg/New York 1965, S.86,95
- 34) R.H.Cragg und M.F.Lappert, Organometal.Chem.Rev. 1, 43 (1966)
- 35) R.H.Cragg, M.F.Lappert und B.P.Tilley, J.Chem.Soc.(London) (A) 1967, 947
- 36) D.W.Aubrey, M.F.Lappert und H.Pyszora, unveröff.
- 37) K.Niedenzu et al., Chem.Ber. 100, 1898 (1967)
- 38) J.Goubeau, Advances in Chem.Ser. 42, 91 (1964)
- 39) E.Wiberg, Naturwissenschaften 35, 182,212 (1948)
- 40) H.Nöth und W.Schrägle, Chem.Ber. 97, 2218 (1964)
- 41) H.J.Becher und J.Goubeau, Z.anorg.allg.Chem. 268, 133(1952)
J.Goubeau, M.Rathz und H.J.Becher, Z.anorg.allg.Chem. 275, 161 (1954)
- 42) J.Goubeau, Naturwissenschaften 35, 246 (1948)
- 43) K.Niedenzu und J.W.Dawson, J.Amer.Chem.Soc. 82, 4223 (1960)
- 44) G.E.Ryschkewitsch, W.S.Brey und A.Saji, ibid. 83, 1010(1961)
- 45) G.M.Wyman, K.Niedenzu und J.W.Dawson, J.Chem.Soc.(London) 1962, 4068
- 46) H.J.Becher, Spectrochimica Acta 19, 575 (1963)
- 47) J.W.Dawson et al., J.Organometal.Chem. 5, 211 (1966)
- 48) A.Meller, Organometal.Chem.Rev. 2, 1 (1967)
- 49) H.J.Becher, Z.anorg.allgem.Chem. 289, 262 (1957)
- 50) T.L.Cottrell, "The Strengths of Chemical Bonds", 2.Aufl., London 1958, S.241
- 51) H.A.Skinner und B.N.Smith, J.Chem.Soc.(London) 1954, 3930
- 52) H.A.Skinner und B.N.Smith, ibid. 1953, 4025 u. 1954, 2324
- 53) A.Finch, P.J.Gardner und E.Pearse, Trans.Faraday Soc. 62, 1078 (1966)

- 54) W.H.Fletcher, J.Amer.Chem.Soc. 68, 2726 (1946)
- 55) E.S.Gould, "Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie", Weinheim/Bergstr. 1964, S.257
- 56) E.Wiberg und W.Sütterlin, Z.Anorg.Chem. 202, 22,31 (1931)
- 57) J.D.Edwards, W.Gerrard und M.F.Lappert, J.Chem.Soc.(London) 1955, 1470 und 1957, 348, 377
- 58) H.C.Brown, K.Murray, J.Amer.Chem.Soc. 81, 4108 (1959)
- 59) L.A.Duncanson et al., J.Org.Chem. 1958, 3652
- 60) A.Haag, unveröffentlichte Versuche
- 61) R.Damico, J.Org.Chem. 29, 1971 (1964)
- 62) Ch.Grundmann, Chem.Ber. 91, 1389 (1958)
- 63) I.Ugi et al., Angew.Chem. 77, 492 (1965)
- 64) H.C.Brown, J.Amer.Chem.Soc. 67, 374 (1945)

LEBENS LAUF

Am 7. Mai 1939 wurde ich als Sohn des Oberbuchhalters Karl Mischke und seiner Frau Hedwig, geb. Bock, in Oppeln/Oberschlesien geboren.

Anfang 1946 trat ich in Wachstedt bei Mühlhausen/Thür. in die Volksschule ein und setzte deren Besuch in Sonnefeld bei Coburg fort. Im Herbst 1949 wechselte ich in die Oberrealschule für Knaben in Coburg über, wo ich im Juli 1958 die Reifeprüfung ablegte.

Im WS 1958/59 begann ich an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen mit dem Studium der Chemie. Neben meinem Fachstudium nahm ich in den ersten beiden Semestern an einem Studium generale teil. Am 1. Dezember 1961 unterzog ich mich der Diplomchemiker-Vorprüfung und am 11. Dezember 1963 der Diplomchemiker-Hauptprüfung.

Im Januar 1964 begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Hesse mit der Diplom- und Doktorarbeit.

Infolge eines Unfalls mußte ich das Studium für etwa ein halbes Jahr unterbrechen.

Seit dem 1. Februar 1967 bin ich Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für Organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg.

Neben dem Studium war ich sieben Semester lang Tutor in einem Studentenwohnheim und leitete dort einen Arbeitskreis für Chemie.

Offsetdruck - Fotodruck

Josef Hogl

8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz.) Tel. 22990

